

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/084408 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 9/087 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村 健一 (MAT-SUMURA, Kenichi) (JP/JP); 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03592 仁木 章博 (NIKI, Akihito) (JP/JP); 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 今村 雅之 (IMAMURA, Masayuki) (JP/JP); 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-113092 2001 年 4 月 11 日 (11.04.2001) JP
特願2001-146378 2001 年 5 月 16 日 (16.05.2001) JP
特願2001-173650 2001 年 6 月 8 日 (08.06.2001) JP
特願2001-284041 2001 年 9 月 18 日 (18.09.2001) JP
特願2001-337564 2001 年 11 月 2 日 (02.11.2001) JP
特願2001-338014 2001 年 11 月 2 日 (02.11.2001) JP
特願2001-368987 2001 年 12 月 3 日 (03.12.2001) JP
特願2001-368988 2001 年 12 月 3 日 (03.12.2001) JP
特願2002-043306 2002 年 2 月 20 日 (20.02.2002) JP
特願2002-043307 2002 年 2 月 20 日 (20.02.2002) JP
(74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区 西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル, Osaka (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, OM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, (続葉有)

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER

(54) 発明の名称: トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) Abstract: A resin composition for a toner which comprises a polymer component capable of forming a physically crosslinked structure and a polyester which forms no physically crosslinked structure and has a glass transition temperature of 30 to 80°C or a melting point of 50 to 120°C; and a toner using the resin composition. The resin composition for a toner is excellent in the fixability at low temperatures, the resistance to high temperature offset printing and blocking resistance and also can perform good coloring.

(57) 要約:

本発明の目的は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することである。

本発明は、物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が 30～80℃又は融点が 50～120℃であるポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物である。

WO 02/084408 A1



I, U, MC, NI, PT, SF, TR), OAPI 特許 (RF, RJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

トナー用樹脂組成物及びトナー

技術分野

- 5 本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

背景技術

- 電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式において、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

- 定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熟定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行う加熱ローラ法が汎用されている。

この熟定着ローラ法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

- しかしながら、上記の低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熟定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写するといったオフセット現象が起こりやすくなったり、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起こりやすくなるといった問題がある。

- これらの問題に対して、特許第2988703号公報には、トナーのバインダー樹脂として、テレフタル酸と炭素数2～6の直鎖型アルキレングリコールから導かれる単位とを全使用モノマー単位に対して50モル%以上含む結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、定着可能な温度幅が狭く、低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性を保つことが困難であった。

特許第2704282号公報には、トナーのバインダー樹脂として、3価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、及び、分岐鎖を持つ脂肪族アルコールを50モル%以上含む脂肪族アルコールを重合してなる非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

- 5 しかしながら、この技術では、非結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、低温定着性が充分ではなかった。

特開平4-97366号公報及び特開平4-313760号公報には低温定着性と高温耐オフセット性のバランスに優れたトナーとして、軟化点の異なる2種類のポリエステルをトナー用樹脂として含有するトナーが提案されている。

- 10 しかしながら、上記2種類のポリエステルの相溶性は充分とはいえず軟化点が低いポリエステルがブロッキングを起こしやすくなり、定着ローラに付着しフィルムリングを起こしやすくなりといった問題があり、また、相溶性が充分ではないので樹脂の透明性も低いという問題もあった。

- 15 特公平5-44032号公報には、トナーのバインダー樹脂として、低融点結晶性ポリエステルと高融点結晶性ポリエステルのブロック共重合体を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、バインダー樹脂は白濁した樹脂となるため透明な樹脂を得ることができないといった問題があった。

- 20 また、トナー用樹脂のガラス転移点温度以上にトナーがさらされるとブロッキング現象が起こりやすいことから、ブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂の検討も進められている。低温定着温度はそれほど低くないがブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂として、例えば、特開平4-337741号公報にはポリエステル樹脂の組成を特定組成とすると効果があることが示されており、また、特開平10-36490号公報にはポリエ
25 ステル樹脂の組成を特定しガラス転移点温度を45～70℃とすると効果があることが示されている。

しかしながら、これらの技術では常温でのブロッキング現象は発現しにくくなるものの、これらのトナー用樹脂を用いてもトナー用樹脂のガラス転移点温度付近の温度にトナーがさらされるとやはりブロッキング現象を起こしてしまうと

いう問題があった。

発明の要約

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

第1の本発明は、物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物である。第1の本発明のトナー用樹脂組成物において、物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルとが混合状態で存在していることが好ましい。

第2の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

第3の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

第4の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体と、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルとを含有する混合物を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

第2、第3又は第4の本発明において、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とし、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーに由来することが好ましく、融点が140～280℃である結晶性が

- リエステルセグメントは、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、及び、テレフタル酸を重合してなるポリマーに由来し、非結晶性ポリエステルセグメントは、テレフタル酸、*o*-フタル酸、及び、ネオペンチレングリコールを重合してなるポリマーに由来することが好ましい。また、上記ポリ
- 5 テルブロック共重合体は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメント1～70重量%と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント99～30重量%とからなることが好ましい。更に、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるポリ
- 10 由来するものであって、前記ジカルボン酸がテレフタル酸80～99.9モル%と*o*-フタル酸又は無水フタル酸20～0.1モル%とからなり、前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることが好ましく、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるポリ
- 15 マーに由来するものであって、前記ジカルボン酸がテレフタル酸70～94.9モル%、*o*-フタル酸又は無水フタル酸0.1～10モル%、及び、イソフタル酸5～20モル%からなり、前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることが好ましい。

第5の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリアミドセグメント

20 と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

第6の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリ

25 エステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

第7の本発明は、融点が140℃～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転

移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

- 第8の本発明は、融点が140℃～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体と、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとを含有する混合物を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

- 第5、第6、第7又は第8の本発明において、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体は、融点が140℃～280℃である結晶性ポリアミドセグメント1～70重量%と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント99～30重量%とからなることが好ましい。また、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とし、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有するモノマー混合物を重合してなるエステルポリマーに由来することが好ましく、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、テレフタル酸、*o*-フタル酸、及び、ネオペンチレングリコールを重合してなるエステルポリマーに由来することが好ましい。更に、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるエステルポリマーに由来するものであって、前記ジカルボン酸がテレフタル酸80～99.9モル%と*o*-フタル酸又は無水フタル酸20～0.1モル%とからなり、前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることが好ましく、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるエステルポリマーに由来するものであって、前記ジカルボン酸がテレフタル酸70～94.9モル%、*o*-フタル酸又は無水フタル酸0.1～10モル%、及び、イソフタル酸5～2

0モル%からなり、前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることが好ましい。

第9の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃の結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステルブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。

第10の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃の結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステルブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。

第9又は第10の本発明において、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルの50重量%以上含有することが好ましく、70重量%以上含有することがより好ましい。また、ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶することが好ましく、ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することが好ましい。

第11の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルの主成分とし、融点が140～280℃のポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント及び／又は融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。

第12の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエス

テルを主成分とし、融点が 140°C ～ 280°C であるポリアミドセグメントとガラス転移点温度が -70°C 以上 30°C 未満である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステルーポリアミドブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。

- 5 第11又は第12の本発明において、ガラス転移点温度が 50°C ～ 80°C である非結晶性ポリエステルを50重量%以上含有することが好ましく、70重量%以上含有することがより好ましい。更に、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が 30°C ～ 80°C である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が 50°C ～ 80°C である非結晶性ポリエステルとが相溶する
- 10 ことが好ましく、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が 30°C ～ 80°C である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が 50°C ～ 80°C である非結晶性ポリエステルとが、少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することが好ましい。

- 第13の本発明は、周波数 15.92Hz 、歪み1%、温度 60°C ～ 300°C 、
- 15 昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で動的粘弾性試験を行なった時のPa単位で表現される貯蔵弾性率Gが、(a)、(b)又は(c)のいずれかの条件に該当するトナー用樹脂組成物である。

(a) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(1)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも 20°C 以上にわたって存在する。

- 20 (b) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(2)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも 20°C 以上にわたって存在する。

(c) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(3)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも 20°C 以上にわたって存在する。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^3 \quad (1)$$

- 25 式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^4 \quad (2)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^5 \quad (3)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

- 第14の本発明は、結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物であって、前記ポリエステルブロック共重合体は、前記結晶性ポリエステルセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリエステル樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたび結晶性ポリエステルの示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリエステルの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_a）を求め、前記ポリエステルブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたびポリエステルブロック共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルブロック共重合体の樹脂重量から前記共重合体中の結晶性ポリエステルセグメントの樹脂重量を求め、前記共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリエステルの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_b）を求め、ブロック化率を（S_b/S_a）×100と定義した時に、ブロック化率が10～100%であるトナー用樹脂組成物である。
- 第15の本発明は、結晶性ポリアミドセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物であって、前記ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体は、前記結晶性ポリアミドセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリアミド樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分で再び結晶性ポリアミド樹脂の示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリアミド樹脂の単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_a）を求め、前記ポリエステル

ーポリアミドブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分で再びポリエステルーポリアミドブロック共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルーポリアミドブロック共重合体の樹脂重量から前記共重合体中の結晶性ポリアミドセグメントの樹脂重量を求め、前記共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリアミドセグメントの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量(Sb)を求め、ブロック化率を $(Sb/Sa) \times 100$ と定義したときに、ブロック化率が10~100%であるトナー用樹脂組成物である。

- 第1、第2、第3、第4、第5、第6、第7、第8、第9、第10、第11、第12、第13、第14又は第15の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ゲルパーミューエーションクロマトグラフィーで測定した分子量において、分子量が10⁵以上であるポリマー成分が5重量%以下であることが好ましい。
- 第16の本発明は、第1、第2、第3、第4、第5、第6、第7、第8、第9、第10、第11、第12、第13、第14又は第15の本発明のトナー用樹脂組成物を用いてなるトナーである。

発明の詳細な開示

- 以下に本発明を詳述する。

第1の本発明のトナー用樹脂組成物は、物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30~80℃又は融点が50~120℃であるポリエステルとを含有する。

- 本明細書において物理的架橋構造とは、ポリマー鎖が化学結合を介して架橋しているのではなく、ポリマー鎖間の相互作用により疑似架橋を形成している状態をいう。物理的架橋は化学的架橋と異なり、温度の上昇や強い圧力等によって相互作用が弱くなることから、低温では物理的架橋構造をとって流動しないポリマー成分も、温度の上昇や強い圧力等により流動することが可能となる。

- 上記物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分としては特に限定されず、例えば、常温でポリマーセグメントが結晶化しうる高融点結晶性ポリマーセグメント又は常温でポリマーセグメントが凍結しうる高ガラス転移点温度のポリマーセグメント等のポリマーセグメント、水素結合又はイオン結合等の一時的な結合を形成しうる官能基等を含むポリマーセグメントが挙げられる。

上記高融点結晶性ポリマーセグメントとしては、例えば、結晶性ポリエステルセグメントや結晶性ポリアミドセグメント等が挙げられる。

- また、上記高いガラス転移点温度を有するポリマーセグメントとしては、例えば、ポリスチレンやポリ（メタ）アクリル酸メチル、スチレンーイソブレンースチレンブロックポリマー、スチレンーブタジエーンスチレンブロックポリマー、スチレンーエチレンブチレンースチレンブロックポリマー、スチレンーエチレンプロピレンースチレンブロックポリマー、ポリスチレンのグラフトポリマー、ポリ（メタ）アクリル酸メチルのグラフトポリマー等からなるセグメントが挙げられる。

- 上記水素結合能を有する官能基としては、例えば、ウレタン結合、アミド結合等を形成するウレイド基、アミド基等の官能基が挙げられる。水素結合を形成する官能基を有するポリマーのうち好ましいポリマーとしては、ウレタンエラストマー、ポリアミドと非結晶性ポリエステルとからなるブロックポリマー、ポリアミドと低融点の結晶性ポリエステルとからなるブロックポリマー、アミドエラストマー等が挙げられる。

上記イオン結合能を有する官能基としては、例えば、カルボキシル基が挙げられ、例えば、金属イオンを介してそれぞれのポリマーのカルボキシル基が連結されているアイオノマー樹脂等が挙げられる。

- 第1の本発明のトナー用樹脂組成物は、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルを含有する。ガラス転移点温度が30℃未満又は融点が50℃未満であると、保存性が低下することがあり、ガラス転移点温度が80℃を超える又は融点が120℃を超えると、低温定着性の向上効果が不十分となることがある。

第1の本発明のトナー用樹脂組成物においては、上記物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルとは混合状態で存在していることが好ましい。

- 5 従来のポリエステル系トナーでは、通常3官能以上の多官能モノマーを共重合することによって、ポリマー内に化学的架橋構造を形成させ、耐オフセット性を保持させていた。しかしながら、このような方法では、ポリマー中に溶解しない成分が存在するために、定着ロールで定着後の印字表面に凹凸が生じるために光沢が劣ったり、低温定着性にも限界があった。

- 10 第1の本発明のトナー用樹脂組成物は、物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルとを含有することによって、耐高温オフセット性の向上と同時に、光沢及び低温定着性の向上が可能となった。すなわち、物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルとを含有することにより、ポリマー粘度が上昇するために耐オフセット性が向上でき、一方、定着ロールによる加圧時にはポリマーの粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上した。

- このようなトナー用樹脂組成物としては、具体的には、物理的架橋構造を形成しうるセグメントと物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルセグメントとからなるブロック共重合体を主成分とするもの、又は、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃であるポリエステルの主成分とし、物理的架橋構造を形成しうるセグメントと物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルセグメントとからなるブロック共重合体を含有する混合物からなるもの等が考えられる。かかるトナー用樹脂組成物を用いてなるトナーは、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができる。

第2の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメント（以下、高融点結晶性ポリエステルセグメントともいう）と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

- 5 第3の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメント（以下、低融点結晶性ポリエステルセグメントともいう）と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。かかる3元のポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物を用いてなるトナーは、第2の本発明の2元のポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物を用いてなるトナーに比べて、更に低温定着性が改善され、かつ、定着ローラにトナーがフィルム状に付着するフィルミング現象が抑制されることから好ましい。

- 15 第4の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体に、融点が50～120℃である結晶性ポリエステル（以下、低融点結晶性ポリエステルともいう）を混合したものからなるトナー用樹脂組成物である。

- 20 第2、第3及び第4の本発明のトナー用樹脂組成物に用いられるポリエステルブロック共重合体において、高融点結晶性ポリエステルセグメント及び低融点結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸及びジオールを縮重合させることにより得られるポリマーに由来する。

- 上記ジカルボン酸としては、例えば、 α -フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、

これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なお、ビスフェノールを含む場合は、耐オフセット性に優れるトナー用樹脂組成物が得られる。しかし、ビスフェノールを多量に含むトナー用樹脂組成物は着色する恐れがある。よって、着色のないトナー用樹脂組成物を得たい場合にはジオールとしてビスフェノールを含有しないことが好ましい。

上記高融点結晶性ポリエステルセグメントの融点は140～280℃である。140℃未満であると、充分な耐高温オフセット性や耐ブロッキング性が得られなくなり、280℃を超えると、ブロック重合の際、280℃を超える高温で溶融させる必要が生じ、生産性が格段に悪化してしまう。

上記高融点結晶性ポリエステルセグメントとしては、低温定着性と高温耐オフセット性とのバランスに優れていることから、1, 4-シクロヘキサジメタノールとエチレングリコールとテレフタル酸とを共重合させたポリマーに由来することが好ましい。更に高温耐オフセット性を向上するためには、高融点の結晶性ポリエステルセグメントが好ましく、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN) 等に由来することが好ましい。更に低温定着性を向上させ、ブロッキングを防ぐた

めには高融点結晶性ポリエステルセグメントは、ポリブチレンテレフタレート（PBT）に由来することが好ましい。

上記低融点結晶性ポリエステルセグメントの融点は、50～120℃である。

50℃未満であると、耐ブロッキング性に劣ることがあり、120℃を超えると、

5 低温定着性の向上効果が不十分となることがある。

上記低融点結晶性ポリエステルセグメントとしては、脂肪族ポリエステルポリマー又は脂環族ポリエステルポリマーに由来することが好ましい。

上記非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分としモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来する。

10 上記ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等のジカルボン酸等が挙げられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の脂肪族ジオール類；1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

20 なお、これらのモノマーを用いて上記非結晶性ポリエステルセグメントの原料となるポリマーを得るためには、複数種類のジカルボン酸と複数種類のジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合すればよい。

25 なお、ビスフェノールを含む場合は、耐オフセット性に優れるトナー用樹脂組成物が得られる。しかし、ビスフェノールを多量に含むトナー用樹脂組成物は着色する恐れがある。よって、着色のないトナー用樹脂組成物を得たい場合にはジオールとしてビスフェノールを含有しないことが好ましい。

上記ポリエステルブロック共重合体の非結晶性ポリエステルセグメントのガラス転移点温度は、30～80℃である。30℃未満であると、高温耐オフセット

性や耐ブロッキング性が充分に得られないことがあり、ガラス転移点温度が80℃を超えると低温定着性を大きく悪化させることがある。好ましくは、40〜70℃である。

- 5 なお、非結晶性ポリエステルセグメントのガラス転移点温度については、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移点温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移点温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移点温度を達成することができる。

- 10 しかしながら、ガラス転移点温度は芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移点温度を達成することができるが、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

- 15 そこで、上記非結晶性ポリエステルセグメントは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来することが好ましい。これら2価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する2価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移点温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができる。

- 20 上記非結晶性ポリエステルセグメントは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマーか、分岐鎖を有する2価のモノマーが由来となるポリマーを構成するモノマー混合物に含有されていることが好ましい。屈曲モノマーや分岐鎖を有するモノマーをポリマーの構成モノマーとして導入することによりセグメントの結晶化を効果的に抑制することができる。

- 25 上記2価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに

限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸、カテコール等のジオールが挙げられる。

また、分岐鎖を有する2価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりポリエステルブロック共重合体の結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、
10 分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。

上記分岐鎖を有する2価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

上記ポリエステルブロック共重合体において、高融点結晶性ポリエステルセグメントは1, 4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、及び、テレフタル酸を重合させてなるポリマーに由来するものであり、非結晶性ポリエステルセグメントはテレフタル酸、*o*-フタル酸、及び、ネオペンチレングリコールを重合させてなるポリマーに由来するものであることが好ましい。

より好ましくは、ジカルボン酸がテレフタル酸70～94.9モル%と*o*-フ

タル酸又は無水フタル酸0.1～10モル%、イソフタル酸5～20モル%からなり、ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有するジオールである。また、非結晶性ポリエステルセグメントと結晶性ポリエステルセグメントに、構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を用いることで、
5 両者の相溶性を向上させ、更に透明性を向上させることができる。また、イソフタル酸を重合させることにより透明性が向上する。

上記ポリエステルブロック共重合体は、架橋構造を有しないポリエステル樹脂であることが好ましいが、樹脂のガラス転移点温度を高めて高温耐オフセット性を向上させたい場合には3価以上のアルコールや3価以上のカルボン酸をモノマーとして用いてポリエステルブロック共重合体に架橋構造を持たせてもよい。
10

上記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエルスツール、ソルビツール等が挙げられる。

上記3価以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸やこれらの無水物又は低級エステル等が挙げられる。
15

第4の本発明のトナー用樹脂組成物において、上記ポリエステルブロック共重合体に混合する低融点結晶性ポリエステルの融点は50～120℃である。50℃未満であると、保存性が低下することがある。120℃を超えると、低温定着性の向上効果が不十分となることがある。
20

第2、第4の本発明のトナー用樹脂組成物で用いる高融点結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体においては、高融点結晶性ポリエステルセグメントが1～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが99～30重量%であることが好ましい。高融点結晶性ポリエステルセグメントが1重量%未満であると、高温耐オフセット性が不十分となる場合があり、70重量%を超えると、低温定着性が不十分とな
25

る場合がある。より好ましくは高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが97～30重量%である。

第3の本発明のトナー用樹脂組成物で用いる高融点結晶性ポリエステルセグメントと低融点結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体においては、ポリエステルブロック共重合体に含まれる低融点結晶性ポリエステルセグメントが20重量%以下であり、高融点結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントの合計重量を100重量%としたときに、高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが97～30重量%であることが好ましく、より好ましくは高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量%、低融点結晶性ポリエステルセグメントが0.5～20重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが96.5～10重量%である。

また、第4の本発明のトナー用樹脂組成物において、上記ポリエステルブロック共重合体に低融点結晶性ポリエステルを混合する場合、ポリエステルブロック共重合体の高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが97～30重量%であり、ポリエステルブロック共重合体と低融点結晶性ポリエステルの合計重量を100重量%としたときに、低融点結晶性ポリエステルの割合で混合することが好ましい。

上記ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量は5,000～3万が好ましい。5,000未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られなくなり、3万を超えると、低温定着性に劣ったものとなる。より好ましくは1万～2万である。

上記結晶性ポリエステルセグメント及び非結晶性ポリエステルセグメントの原料となるポリマーを製造する方法としては特に限定されないが、上記の各モノマーを、不活性ガス雰囲気中において、エステル化反応触媒存在下にて、180～290℃の温度でエステル化することにより製造することができる。

上記エステル化反応触媒としては、例えば、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の錫化合物；チタンテトラブトキシド等の

金属アルコキシド等が挙げられる。

- 特に、チタン触媒はリン系化合物による触媒作用の抑制効果が大きいので、結晶性ポリエステルポリマーや非結晶性ポリエステルポリマーに触媒が残存した場合にリン系化合物を添加すればブロック重合反応が阻害されず速やかにブロック
- 5 重合反応を進行させることができる。よって、ブロック重合の際にリン系化合物を添加するとともにポリマーの製造に際してチタン触媒を用いることが好ましい。

- 上記ポリエステルブロック共重合体の製造方法としては特に限定されないが、例えば、重量平均分子量2000～10万の結晶性ポリエステルポリマーと、重量平均分子量2000～30000の非結晶性ポリエステルポリマーとを、リン
- 10 系化合物の存在下でブロック重合する方法等が挙げられる。

かかる分子量を有する結晶性ポリエステルポリマーと非結晶性ポリエステルポリマーとを用いることにより、反応効率を落とさずに、ブロック化を制御することができる。

- 上記結晶性ポリエステルポリマーの重量平均分子量は、本発明のトナー用樹脂
- 15 組成物に強度が要求される場合は、5000～10万であることが好ましく、より好ましくは、1万～10万である。

上記非結晶性ポリエステルポリマーの重量平均分子量は、好ましくは、5000～30000であり、より好ましくは、1万～25000である。

- 上記非結晶性ポリエステルポリマーの重量平均分子量を2000～30000
- 20 に制御するには、減圧せずにエステル化反応を行うことが好ましい。減圧することにより、ポリエステルポリマーの粘度及び分子量は大きくなり、ひいてはブロック化反応における反応性が大きく低下する。反応性が低下することにより、反応温度を上昇させる必要が生じたり、反応時間が長くなったりするという不都合が生じる。

- 25 上記リン系化合物としては特に限定されず、例えば、リン酸、亜リン酸や、それらの塩、フォスフィン等が挙げられる。

リン酸や亜リン酸の塩としては、例えば、リン酸エステル、リン酸アミド、亜リン酸エステル、亜リン酸アミド等が挙げられる。特に好ましいものは、リン酸

と亜リン酸である。

上記リン系化合物の使用量としては、結晶性ポリエステルポリマーや非結晶性ポリエステルポリマーを製造する際に使用されたエステル化反応触媒の合計量に対して等モルから1.5倍モルであることが好ましい。等モル未満であると、得られたポリマーに残存するエステル化反応触媒が、ブロック重合を行う際の反応条件で結晶性ポリエステルポリマーや非結晶性ポリエステルポリマーを低分子量のセグメントに切断するとともに、一端切断されたセグメントが再度ブロック重合するので分子量の小さいポリマーがブロック重合されたポリエステル樹脂になる傾向にあり、1.5倍モルを越えると、リン系化合物がほとんどのポリエステルポリマーの末端に結合してしまうのでブロック重合が阻害され温和な条件下で十分な重合速度を得ることが困難になる。

上記ポリエステルブロック共重合体を製造する具体的な方法としては、結晶性ポリエステルポリマーと非結晶性ポリエステルポリマーとをそれぞれ重合した後、ブロック重合させる3つの反応容器を用いた製造方法や、非結晶性ポリエステルポリマーの重合途中又は重合終了後に、あらかじめ別途重合しておいた結晶性ポリエステルポリマーを添加し、ブロック重合させる、又は、結晶性ポリエステルポリマーの重合途中又は重合終了後に、あらかじめ別途重合させた非結晶性ポリエステルポリマーを添加し、ブロック重合させる2つの反応容器を用いた製造方法が挙げられる。

特に、2つの反応容器を用いた製造方法は反応容器の数が少ないので工程を短縮することができ好ましい。

上記の2つの反応容器を用いたポリエステルブロック共重合体の製造方法としては、例えば、非結晶性ポリエステルポリマーを重合した反応容器に、あらかじめ別途重合した結晶性ポリエステルポリマー及び亜リン酸を加え、窒素ガス雰囲気下、常圧、250℃で加熱し、結晶性ポリエステルが十分に熔融した後、ブロック化反応を250℃、攪拌回転数60rpmで10分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減圧し、250℃、攪拌回転数60rpmで10分間反応させる方法や、非結晶性ポリエステルポリマーを重合した後、この反応容器に

あらかじめ重合させた結晶性ポリエステルポリマー及び亜リン酸を加え、窒素雰囲気下、常圧、250℃で加熱し、結晶性ポリエステルが十分に溶融した後、ブロック化反応を240℃、攪拌回転数60rpmで30分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで30分間反応させる方法等が好ましい。また、ブロック重合時に反応容器内を減圧することが好ましい。

これにより結晶性ポリエステルポリマー又は／及び非結晶性ポリエステルポリマーに含まれる低分子量ポリマーや反応で生成した減圧下での揮発性ポリマーが系外へ除去され、エステル交換反応の平衡関係をポリマーが高分子量化しやすい方向に移行させることができる。また、減圧を行わない場合に比べてポリマーが低分子量のセグメントに切断されにくいので、分子量の大きい重合体を得ることも可能である。なお、減圧にともなって低分子量ポリマーや反応で生成した減圧下での揮発性ポリマーが系外に除去されるので低分子量成分が減少し分子量の大きい重合体が生成する。

上記ブロック重合を行う際の反応温度は結晶性ポリエステルの融点以上であることが必要である。結晶性ポリエステルポリマーを均一に溶融させることによって、ブロック化のためのエステル交換反応を円滑に進めるためには反応系の温度は高い方が望ましいが、この場合、反応の制御が困難でランダム化しやすく、熱劣化や着色が起こりやすくなる。そこで、反応系の温度を一旦、結晶性ポリエステルの融点以上で保持し、結晶性ポリエステルポリマーを十分に溶融させた後、反応系の温度を結晶が析出しない範囲で低下させ、その温度で反応を継続させることが反応の制御及び熱劣化や着色の防止の面で好ましい。

ブロック重合を行う際の反応温度は220～270℃が好ましい。反応温度が220℃未満であると、反応性が不十分であり、270℃を超えると、熱劣化や着色が起こりやすくなる。

ブロック重合を行う際の混合方法としては特に限定されず、例えば、熔融混合、熱混練による混合、溶媒に溶解させることによる混合等が挙げられる。なかでも、得られるポリエステルブロック共重合体の反応が制御しやすい点より、熔融混合

が好適に用いられる。

- 第5の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

第6の本発明は、融点が140～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

- 10 第7の本発明は、融点が140℃～280℃の結晶性ポリアミドセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメント（低融点結晶性ポリエステルセグメント）と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

- 15 第8の本発明は、融点が140℃～280℃のポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体に、融点が50～120℃である結晶性ポリエステル（低融点結晶性ポリエステル）を混合したものからなるトナー用樹脂組成物である。

- 20 上記結晶性ポリアミドセグメントの融点は140～280℃である。融点が140℃未満であると、十分な耐高温オフセット性や耐ブロッキング性が得られなくなり、280℃を超えると、ブロック重合の際、280℃を超える高温で溶融させる必要が生じ、生産性が格段に悪化してしまう。

- 25 上記結晶性ポリアミドセグメントは、4ーナイロン、6ーナイロン、6, 6ーナイロン、11ーナイロン、12ーナイロン、6, 10ーナイロン、6, 12ーナイロン等の脂肪族ナイロン；芳香族ナイロン、脂環族ナイロン等のアミドポリマーに由来する。

結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いので、エステルポリマーに対して少

量のアミドポリマーをブロック重合させるだけで高温耐オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体における、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント、低融点結晶性ポリエステルセグメント、及び、添加する低融点結晶性ポリエステルについては、上述の
5 ポリエステルブロック共重合体と同様のものを用いることができる。

上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体は、架橋構造を有しないことが好ましいが、樹脂のガラス転移点温度を高めて高温耐オフセット性を向上させたい場合には3価以上のアルコールや3価以上のカルボン酸をモノマーとして用
10 いてポリエステルーポリアミドブロック共重合体に架橋構造を持たせてもよい。上記3価以上のアルコールとしては、上述のポリエステルブロック共重合体の場合と同様のものを用いることができる。

上記結晶性ポリアミドセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体においては、結晶性ポリアミドセ
15 グメントが1～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが99～30重量%であることが好ましい。結晶性ポリアミドセグメントが1重量%未満であると、高温耐オフセット性が不十分となる場合があり、70重量%を超えると、低温定着性が不十分となる場合がある。より好ましくは結晶性ポリアミドセグメントが3～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが97～30重量%である。

20 上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体の重量平均分子量は5000～35000であることが好ましい。5000未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られなくなることがあり、35000を超えると、低温定着性に劣ったものとなることがある。より好ましくは1万～3万である。

上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体の製造方法としては特に限定
25 されず、例えば、重量平均分子量2000～10万のアミドポリマーと、重量平均分子量2000～25000のエステルポリマーとを、リン系化合物の存在下でブロック重合することによりポリエステルーポリアミドブロック共重合体を作製する方法等が挙げられる。なお、本明細書においてアミドポリマー、エステル

ポリマーには、アミドオリゴマー、エステルオリゴマーをも含むものとする。

かかる分子量を有するアミドポリマーとエステルポリマーとを用いることにより、反応効率を落とさずに、ブロック化を制御することができる。

上記アミドポリマーの重量平均分子量は、本発明のトナー用樹脂組成物に強度が
5 要求される場合は、5000～10万であることが好ましく、より好ましくは、
1万～10万である。

上記エステルポリマーの重量平均分子量は、好ましくは、5000～25000
0であり、より好ましくは、1万～25000である。

なお、これらの原料ポリマーは、より短いセグメントへ分解される恐れがある。
10 したがって、目的とするポリエステルポリアミドブロック共重合体の分子量に
対して、原料ポリマーの分子量を予め大きくしておいてもよい。なお、上記エス
テルポリマーの重量平均分子量を2000～25000に制御する方法としては
上述した方法を用いることができる。

上記ポリエステルポリアミドブロック共重合体を製造する具体的な方法とし
15 ては、アミドポリマーとエステルポリマーとをそれぞれ重合した後、ブロック重
合させる3つの反応容器を用いた製造方法や、エステルポリマーの重合途中又は
重合終了後に、あらかじめ別途重合しておいたアミドポリマーを添加し、ブロッ
ク重合させる、又は、アミドポリマーの重合途中又は重合終了後に、あらかじめ
別途重合させたエステルポリマーを添加し、ブロック重合させる2つの反応容器
20 を用いた製造方法が挙げられる。また、市販のアミドポリマーを用いる等、あら
かじめアミドポリマーが用意できる場合には、該アミドポリマーとエステルポリ
マーの原料となるモノマーとを1つの反応容器に仕込み、エステルポリマーを重
合後、更に、生じたエステルポリマーとアミドポリマーとをブロック重合させる
1つの反応容器を用いた製造方法が好適である。

25 特に、1つの反応容器を用いた製造方法は反応容器の数が少ないので工程を短
縮することができ好ましい。

上記の1つの反応容器を用いたポリエステルポリアミドブロック共重合体の
製造方法としては、例えば、市販のアミドポリマー等のアミドポリマーと、エス

テルポリマーの原料となるジカルボン酸とジオールとを1つの反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下、チタンテトラブトキシド等のエステル化反応触媒の存在下で常圧、200℃に加熱してアミドポリマーを十分に溶解させた後、240℃、攪拌回転数60rpmで10分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減
5 圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで10分間反応させる方法が好ましい。

上記の2つの反応容器を用いたポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の製造方法としては、例えば、エステルポリマーを重合した反応容器に、あらかじめ別途重合したアミドポリマー及び亜リン酸を加え、窒素ガス雰囲気下、常圧、250℃で加熱し、アミドポリマーが十分に溶解した後、ブロック化反応を25
10 0℃、攪拌回転数60rpmで10分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減圧し、250℃、攪拌回転数60rpmで10分間反応させる方法や、エステルポリマーを重合した後、この反応容器にあらかじめ重合させたアミドポリマー及び亜リン酸を加え、窒素ガス雰囲気下、常圧、250℃で加熱し、エステルポリマーが十分に溶解した後、ブロック化反応を240℃、攪拌回転数60
15 rpmで30分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで30分間反応させる方法等が好ましい。

また、ブロック重合時に反応容器内を減圧することが好ましい。これによりアミドポリマー又は/及びエステルポリマーに含まれる低分子量ポリマーや反応で生成した減圧下での揮発性ポリマーが系外へ除去され、共重合反応の平衡関係を
20 ポリマーが高分子量化しやすい方向に移行させることができる。また、減圧を行わない場合に比べてポリマーが低分子量のセグメントに切断されにくいので、分子量の大きい重合体を得ることも可能である。なお、減圧にともなって低分子量ポリマーや反応で生成した減圧下での揮発性ポリマーが系外に除去されるので低分子量成分が減少し分子量の大きい重合体が生成する。

25 上記ブロック重合を行う際の反応温度はアミドポリマーの融点以上であることが必要である。アミドポリマーを均一に溶解させることによって、ブロック化のための共重合反応を円滑に進めるためには反応系の温度は高い方が好ましいが、この場合、反応の制御が困難でランダム化しやすく、熱劣化や着色が起こりやす

くなる。そこで、反応系の温度を一旦、アミドポリマーの融点以上で保持し、アミドポリマーを十分に熔融させた後、反応系の温度を結晶が析出しない範囲で低下させ、その温度で反応を継続させることが反応の制御及び熱劣化や着色の防止の面で好ましい。

- 5 上記ブロック重合を行う際の反応温度は220～270℃が好ましい。反応温度が220℃未満であると、反応性が不十分であり、270℃を超えると、熱劣化や着色が起こりやすくなる。

- ブロック重合を行う際の混合方法としては特に限定されず、例えば、熔融混合、熱混練による混合、溶媒に溶解させることによる混合等が挙げられる。なかでも、
10 得られるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の反応が制御しやすい点から、熔融混合が好適に用いられる。

- 第9の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃の結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる
15 重量平均分子量が2万～20万のポリエステルブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。

- 第9の本発明で用いるポリエステルブロック共重合体としては、第2の本発明で用いたものを用いることができる。ただし、この場合のポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)は2万～20万である。2万未満であると、
20 充分な耐高温オフセット性が得られなくなることがあり、20万を超えると、低温定着性に劣ったものとなることがある。より好ましくは3万～15万である。

- 第9の本発明のトナー用樹脂組成物は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステル（以下、非結晶性ポリエステルという）を主成分とする。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が充分に得られな
25 いことがあり、ガラス転移点温度が80℃を超えると、低温定着性を大きく悪化させることがある。好ましくは、55～65℃である。

上記非結晶性ポリエステルは、上述の非結晶性ポリエステルセグメントに使用したと同様の、ジカルボン酸とジオールとを用いて重合することができる。

上記非結晶性ポリエステル分子量は、好ましくは5000～2万である。

第9の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶する
5 ことが好ましい。樹脂が相溶することによって、樹脂が無色透明となるため、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

また、上記相溶とは、ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が
10 30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

第9の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステルブロック共重合体中のポリエステル成分と、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、50重量%以上同じ組成により構成されていることが好ましい。
15 同じ組成により構成されていることにより、ポリエステルブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとの相溶性が向上する。50重量%未満であると、相溶性が著しく悪化し、耐オフセット性が悪化する。より好ましくは60重量%以上、更に好ましくは80重量%以上である。

20 第9の本発明のトナー用樹脂組成物においては、上記ポリエステルブロック共重合体に対して、非結晶性ポリエステルが50重量%以上含有されていることが好ましい。50重量%未満であると低温定着性が悪くなる場合がある。より好ましくは、70重量%以上である。

また、第9の本発明のトナー用樹脂組成物は、更に融点が50～120℃である
25 低融点結晶性ポリエステルを含有しても良い。50℃未満であると、耐ブロッキング性に劣ることがあり、120℃を超えると、低温定着性の向上効果が不十分となることがある。

上記低融点結晶性ポリエステルを含む樹脂としては、例えば、高融点結晶性ポ

リエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエ
ステルセグメントと低融点結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエス
テルブロック共重合体や、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエ
ステルに低融点結晶性ポリエステルセグメントを共重合してなるポリエステルブ
5 ロック共重合体や、低融点結晶性ポリエステルを含む樹脂混合物が挙げられる。

上記高融点結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃
である非結晶性ポリエステルセグメントと低融点結晶性ポリエステルセグメント
とからなるポリエステルブロック共重合体においては、ポリエステルブロック共
重合体に含まれる低融点結晶性ポリエステルセグメントが20重量%以下であり、
10 高融点結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントの合計
重量を100重量%としたときに、高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～
70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが97～30重量%であることが
好ましく、より好ましくは高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量
%、低融点結晶性ポリエステルセグメントが0.5～20重量%、非結晶性ポリ
15 エステルセグメントが96.5～10重量%である。

第9の本発明のトナー用樹脂組成物は、上記ポリエステルブロック共重合体と、
上記非結晶性ポリエステルを混合して製造する。混合方法としては、例えば、反
応釜で攪拌混合する方法や、押出機やニーダーによって熔融混練する方法が挙げ
られる。低温定着性や耐オフセット性等のトナー性能を充分に発現させるために
20 はポリエステルブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとを均一に混合するこ
とが重要である。また、混合はトナー製造時に同時に行ってもよい。

反応釜で攪拌混合する方法においては、攪拌混合の温度は160℃～270℃
が好ましい。160℃未満であると均一に混合できない場合があり、270℃を
越えると、熱劣化や着色が起こりやすくなる。より好ましくは、180℃～24
25 0℃である。また同時に進行するエステル交換反応を抑制するために上述のリン
系化合物を添加することが好ましい。

熔融混練する方法においては、混練機として、二軸同方向押出機や二軸異方向
押出機や単軸押出機のような押出機、バンバリーミキサー、プラネタリギア、ト

ランスファミックス、プラストグラフ、オープンロール連続押出機、コーニーダーのようなニーダーや混練機等を用いることができる。特に均一な混練に適した装置として、二軸同方向押出機や、特殊単軸押出機（例えばBUS S社コーニーダー（BUS S KKG 4. 6-7 KO-KNEADER Plant））が

5 挙げられる。二軸押出機を用いる場合において十分な混練時間を得るためには、 L/D は35-55が好ましく、45-55が特に好ましい。また、均一に混練するために、スクリーディメンションとして初期にニーディングディスクを多用した構成にし、上記ポリエステルブロック共重合体又は上記ポリエステルポリアミドブロック共重合体を十分に溶解させた後、上記非結晶性ポリエステルと

10 十分に混練する方法が好ましい。この場合、混練温度は120℃~270℃が好ましい。120℃未満であると均一に混練できない場合があり、270℃を越えると、熱劣化や着色が起こりやすくなる。より好ましくは140℃~240℃である。上記ブロックポリマーを溶解するために混練温度は高いほうが好ましく、混練するポリマーの粘度を上昇させ、より均一に混練するために混練温度は低い

15 ほうが好ましい。

第10の本発明は、ガラス転移点温度が50~80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140~280℃の結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万~20万のポリエステルブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。第10の本発明のトナー用樹脂組成物に

20 用いられるポリエステルブロック共重合体はゴム弾性を有するため、上記非結晶性ポリエステルと混合した場合に樹脂強度が増大し、フィルミングが発生しにくくなる。

第10の本発明で用いるポリエステルブロック共重合体としては、第2の本発明で用いたものを用いることができる。ただし、この場合のポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ）は2万~20万である。2万未満であると、

25 十分な耐高温オフセット性が得られなくなることがあり、20万を超えると、低温定着性に劣ったものとなることがある。より好ましくは3万~15万である。

また、非結晶性ポリエステルセグメントのガラス転移点温度は、 -70°C 以上 30°C 未満である。 -70°C 未満であるとポリエステルブロック共重合体の合成が困難であり、 30°C 以上であると、耐フィルミング性が充分に得られないことがある。

- 5 また、上記ポリエステルブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとを混合する際には、ポリエステルブロック共重合体の組成に対して 30% 以上が同じ組成で構成されたポリエステルであって、ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量に対して $10\sim 90\%$ の重量平均分子量を有する、ポリエステルブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとの中間の粘度を有するポリエステル（以下、
10 中念とポリエステルともいう）を添加することが好ましい。これにより、ポリエステルブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとの相溶性が向上する。

- 上記中粘度ポリエステルとしては、上記の条件を満たしていれば特に限定されず、ポリエステルブロック共重合体であっても、非結晶性ポリエステルであってもよい。上記中粘度ポリエステルの組成とポリエステルブロック共重合体の組成との一致が 30% 未満であると、相溶性が著しく悪化し、耐オフセット性が低下
15 することがある。より好ましくは 40% 以上、更に好ましくは 60% 以上である。なお、ここでポリエステルの組成とは、その原料モノマーであるジカルボン酸及びジオールを指す。また、ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量に対する重量平均分子量が 10% 未満であると、ポリエステルブロック共重合体との
20 粘度の差が大きく充分に混合できないことがあり、 90% を超えると、非結晶性ポリエステルとの粘度の差が大きく充分に混合できないことがある。

- 上記中粘度ポリエステルのポリエステルブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとの合計に対する添加量は $1\sim 50$ 重量%であることが好ましい。 1 重量%未満であると、添加する効果が得られないことがあり、 50 重量%を超えると、
25 非結晶性ポリエステルの占める割合が減少し定着性を損なうことがある。より好ましくは $5\sim 40$ 重量%であり、更に好ましくは $5\sim 30$ 重量%である。

第10の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が -70°C 以上 30°C 未満である非結晶性ポリエステ

ルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶することが好ましい。樹脂が相溶することによって、樹脂が無色透明となるため、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

第10の本発明のトナー用樹脂組成物は、ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することが好ましい。これにより、
10 ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、良好に相溶することができる。更に好ましくは、同一組成のものをそれぞれ80重量%以上含有するものである。

第10の本発明のトナー用樹脂組成物は、上記ポリエステルブロック共重合体
15 と、上記非結晶性ポリエステルとを混合して製造する。混合方法としては、第9の本発明のトナー用樹脂組成物の場合と同様である。

第11の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃の結晶性ポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント及び/
20 又は融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。

第11の本発明で用いるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体としては、第5、第6又は第7の本発明で用いたものを用いることができる。ただし、上記
25 ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)は2万～20万である。2万未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られなくなることがあり、20万を超えると、低温定着性に劣ったものとなることがある。より好ましくは3万～15万である。

第11の本発明のトナー用樹脂組成物は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とする。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られないことがあり、ガラス転移点温度が80℃を超えると、低温定着性を大きく悪化させることがある。好ましくは、55～65℃である。上記非結晶性ポリエステルは、上記非結晶性ポリエステルセグメントに使用したのと同様の、ジカルボン酸とジオールとを用いて重合することができる。

上記非結晶性ポリエステルの分子量は、好ましくは5000～2万である。

第11の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶することが好ましい。樹脂が相溶することによって、樹脂が無色透明となるため、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

第11の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体中のポリエステル成分と、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、30重量%以上同じ組成により構成されていることが好ましい。同じ組成により構成されていることにより、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとの相溶性が向上する。30重量%未満であると、相溶性が著しく悪化し、耐オフセット性が悪化する。より好ましくは40重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。

第11の本発明のトナー用樹脂組成物においては、上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体に対して、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルが50重量%以上含有されていることが好ましく、更に好ましくは、70重量%以上である。また、特に好ましくは、80重量%以上、97重量%以下である。50重量%未満であると低温定着性が悪くなる場合がある。

また、第11の本発明のトナー用樹脂組成物は、更に融点が50～120℃の

低融点結晶性ポリエステルを含有しても良い。50℃未満であると、耐ブロッキング性に劣ることがあり、120℃を超えると、低温定着性の向上効果が不充分となることがある。

上記低融点結晶性ポリエステルの添加量は、フィルミングが生じないために、

- 5 トナー用樹脂組成物の20重量%以下であることが好ましい。

上記低融点結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ポリエステルポリマー又は脂環族ポリエステルポリマーに由来することが好ましく、具体的には、大日本インキ社製(ODX2550)等が挙げられる。

- 10 上記低融点結晶性ポリエステルの含む樹脂としては、例えば、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント及び/又は融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメント、ポリアミドセグメントと、低融点結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体や、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルに低融点結晶性ポリエステルセグメントを共重合してなるポリエステルブロック共
15 重合体や、低融点結晶性ポリエステルの含む樹脂混合物が挙げられる。

- 上記ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント及び/又は融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントと、結晶性ポリアミドセグメントと、低融点結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体においては、ポリエステルーポリアミド
20 ドブロック共重合体に含まれる低融点結晶性ポリエステルセグメントが20重量%以下であり、ポリアミドセグメントと、上記ポリエステルセグメントの合計重量を100重量%としたときに、ポリアミドセグメントが3～70重量%、ポリエステルセグメントが97～30重量%であることが好ましく、より好ましくはポリアミドセグメントが3～70重量%、低融点結晶性ポリエステルセグメント
25 が0.5～20重量%、上記ポリエステルセグメントが96.5～10重量%である。

第11の本発明のトナー用樹脂組成物は、上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体と、上記非結晶性ポリエステルとを混合して製造する。混合方法と

しては、第9の本発明のトナー用樹脂組成物の場合と同様である。

第12の本発明は、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140℃～280℃のポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメント
5 とからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を含有するトナー用樹脂組成物である。第12の本発明のトナー用樹脂組成物に用いられるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体はゴム弾性を有するため、上記非結晶性ポリエステルと混合した場合に樹脂強度が増大し、フィルミリングが発生しにくくなる。

10 第12の本発明で用いるポリエステルブロック共重合体としては、第5、第6又は第7の本発明で用いたものを用いることができる。ただし、この場合のポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)は2万～20万である。2万未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られなくなることがあり、20万を超えると、低温定着性に劣ったものとなることがある。より好ましくは3万
15 ～15万である。また、非結晶性ポリアミドエステルセグメントのガラス転移点温度は、-70℃以上30℃未満である。-70℃未満であるとポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の合成が困難であり、30℃以上であると、耐フィルミリング性が十分に得られないことがある。

第12の本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステル-ポリアミド
20 ブロック共重合体中のガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶することが好ましい。樹脂が相溶することによって、樹脂が無色透明となるため、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高
25 温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

第12の本発明のトナー用樹脂組成物は、ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエ

テルとが少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することが好ましい。これにより、ポリエステルーポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が -70°C 以上 30°C 未満である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ である非結晶性ポリエステルとが、良好に相溶することができる。更に好ましくは、同一組成のものをそれぞれ80重量%以上含有するものである。

第12の本発明のトナー用樹脂組成物は、上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体と、上記非結晶性ポリエステルとを混合して製造する。混合方法としては、第9の本発明のトナー用樹脂組成物の場合と同様である。

10 第13の本発明は、周波数 15.92Hz 、歪み1%、温度 $60\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で動的粘弾性試験を行なった時のPa単位で表現される貯蔵弾性率Gが、下記の(a)、(b)又は(c)のいずれかの条件に該当することを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

(a) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(1)で
15 規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも 20°C 以上にわたって存在する。

(b) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(2)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも 20°C 以上にわたって存在する。

(c) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(3)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも 20°C 以上にわたって存在する。

20
$$G = (X \pm 0.5) \times 10^3 \quad (1)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^4 \quad (2)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^5 \quad (3)$$

25 式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

かかる粘弾性を満たすトナー用樹脂組成物を用いることにより、低温定着性と耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性をともに満たし、広い温度範囲で良好な定着性を示すトナーを得ることができる。

- 第14の本発明は、結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物であって、上記ポリエステルブロック共重合体は、上記結晶性ポリエステルセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリエステル樹脂を示差熱
- 5 走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたび結晶性ポリエステルの示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリエステルの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（ S_a ）を求め、上記ポリエステルブロック
- 10 共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたびポリエステルの示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルブロック共重合体の樹脂重量から共重合体中の結晶性ポリエステルセグメントの樹脂重量を求め、共重
- 15 合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリエステルセグメントの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（ S_b ）を求め、ブロック化率を $(S_b/S_a) \times 100$ と定義した時に、ブロック化率が10～100%であることが好ましい。なお、これらの粘弾性の測定値は、トナーを用いて測定してもトナー用樹脂組成物と同様に測定することができる。
- 20 ポリエステルブロック共重合体をブロック重合により製造する際には原料となるポリマー中に残存するエステル化反応触媒の影響によりブロック重合反応の条件下でポリマーがより短いセグメントに分解してしまう傾向にある。更に、得られたポリエステルブロック共重合体が熔融混練される際にも分解と再結合を繰り返してブロックがより短いセグメントとなることがある。ブロックが短いセグ
- 25 トとなるとブロック共重合体としての性能が低下するので、ブロックが短いセグメントに分解されずに残っていることが好ましい。

上記ブロック化率は、原料として用いたポリマーが、ブロック共重合体のなかでどの程度短いセグメントに分解されずに残っているかを示す指標である。即ち、

ブロック化率が100%であれば原料として用いたポリマーがすべて短いセグメントに分解されていないことを表す。

- 5 なお、基準となる結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量は測定されるポリエステルブロック共重合体と同じ重量平均分子量とするのが望ましいが、重量平均分子量の違いによる結晶融解ピークの吸熱量の変化はそれほど大きくないので、取り扱いの容易な重量平均分子量1万の結晶性ポリエステルを基準とした。

- 第15の本発明は、結晶性ポリアミドセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルーポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物であって、上記結晶性ポリアミドセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリアミド樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分
10 /分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分で再び結晶性ポリアミド樹脂の示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリアミド樹脂の単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_a）
15 ）を求め、上記ポリエステルーポリアミドブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分で再びポリエステルーポリアミドブロック共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルーポリアミドブロック共重合体の樹脂重量から共重合体中の結晶性ポリアミドセグメントの樹脂重量を求め、共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリアミドセグメントの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_b）を求め、ブロック化率を（S_b/S_a）×100と定義したときに、ブロック化率が10～100%であるもの等が挙げられる。

- 25 ポリエステルーポリアミドブロック共重合体をブロック重合により製造する際には原料となるポリマー中に残存する触媒の影響によりブロック重合反応の条件下でポリマーがより短いセグメントに分解してしまう傾向にある。更に、得られたポリエステルーポリアミドブロック共重合体が熔融混練される際にも分解と再

結合を繰り返しブロックがより短いセグメントとなることがある。ブロックが短いセグメントとなるとブロック共重合体としての性能が低下するので、ブロックが短いセグメントに分解されずに残っていることが好ましい。

- 上記ブロック化率は、原料として用いたポリマーが、ブロック共重合体のなか
5 でどの程度短いセグメントに分解されずに残っているかを示す指標である。即ち、
ブロック化率が100%であれば原料として用いたポリマーがすべて短いセグメントに分解されていないことを表す。

- なお、基準となる結晶性ポリアミド樹脂の重量平均分子量は測定されるポリエ
ステルーポリアミドブロック共重合体と同じ重量平均分子量とするのが好ましい
10 が、重量平均分子量の違いによる結晶融解ピークの吸熱量の変化はそれほど大き
くないので、取り扱いの容易な重量平均分子量1万の結晶性ポリアミド樹脂を基
準とした。

- 第1、第2、第3、第4、第5、第6、第7、第8、第9、第10、第11、
第12、第13、第14又は第15の本発明のトナー用樹脂組成物においては、
15 ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定した分子量において、分子量
が 10^6 以上であるポリマー成分が5重量%以下であることが好ましい。好まし
くは1重量%以下、より好ましくは0重量%である。なお、上記分子量が 10^6
以上であるポリマー成分量は、ポリマー分子量の測定曲線において、ポリマーの
全積分値中における分子量 10^6 以上の部分積分値の面積割合から算出できる。

- 20 上記GPC測定の方法としては特に限定されず、例えば、GPC測定装置とし
て日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製の
HFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、条件として、温度40℃、
試料0.1重量%溶液(0.45 μ mのフィルターを通過したもの)、注入量1
00 μ L、キャリアー溶媒として1L当たりトリフルオロ酢酸ナトリウム(TF
25 A)を0.68g含むヒドロキシフルオロイソプロパノールを用い、校正試料と
して標準ポリスチレンを用いる方法等が挙げられる。

また、GPC測定において本発明のトナー用樹脂組成物を溶解する際に使用する溶媒としては、トナー用樹脂組成物の組成により適宜選択することができ、例

えば、ヒドロキシフルオロイソプロパノール、テトラヒドロフラン、クロロホルム等が挙げられる。

第16の本発明は、第1、第2、第3、第4、第5、第6、第7、第8、第9、第10、第11、第12、第13、第14又は第15の本発明のトナー用樹脂組成物を用いてなるトナーである。本発明のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、離型剤、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂組成物、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、本発明のトナーを製造することができる。

10 第16の本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いることにより低温定着性及び耐高温オフセット性の両方に優れていることから、離型剤を含有していなくてもよい。本発明のトナーが離型剤を含有しない場合は、透明性が一層向上したトナーとなる。

上記離型剤としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス：カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス：脱酸カルナバワックス：パルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス：ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族酸系ワックス
15 : ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス：ソルビトール等の多価アルコール系ワックス：リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス：メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス：エチレンビスオレイン酸アミド、
20 ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' -ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス：m-キ

- シレンビスステアリン酸アミド、N, N' -ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス：ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩：スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス：ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス：植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス：エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス：アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相容性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。

- 上記着色剤としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、
 15 アニリンブラック、フクロシアニンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジゴ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。

- 20 これらの着色剤の配合量は、通常、トナー用樹脂組成物 100 重量部に対して 1～10 重量部であることが好ましい。

- 上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との 2 種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ビリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯
 25 体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。

ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためト

ナーの色調に影響を与えないので好ましい。

これらの電荷制御剤の配合量は、通常、トナー用樹脂組成物100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましい。

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BLシリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPTシリーズ」、商品名「MATシリーズ」、商品名「MTSシリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCMシリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBCシリーズ」、商品名「KBIシリーズ」、商品名「KBFシリーズ」、商品名「KBPシリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bay oxide Eシリーズ」(Bayer AG社製)等が挙げられる。

10 上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)、クロロブレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソブレンゴム等の合成ゴム、
15 ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体やスチレン-イソブレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

25 また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得

ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性1成分トナーに好適なトナーが得られる。

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガ
ン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。
キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフル
10 オロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデ
ン、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-tert-ブチルサリチル酸の金
属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブ
チラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されてい
てもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与
することができる。

15 上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナー
の流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上する
とトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデ
ンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリ
ル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸
20 鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、
微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオ
イル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。

第16の本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いてなるので、
低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着
25 性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ること
ができる。また、これにより、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時
間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がって
も画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。

本発明のトナー用樹脂組成物は無色透明であるので、所望の色を容易に調整することができる。

また、本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。

また、本発明のトナーは、架橋されたり、ポリエステルブロック共重合体やポリエステル-ポリアミドブロック共重合体以外に別のトナー用樹脂組成物を含んでもよいが、架橋されたり高分子量樹脂を含有せずとも、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができる。よって、架橋されたり高分子量樹脂を含有しない、分子量分布が単分散である非架橋トナー用樹脂組成物であっても、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れたトナーを得ることができる。特に、分子量分布が単分散である非架橋トナー用樹脂組成物であるので、高分子量樹脂を含むトナー用樹脂組成物を用いたトナーに比べて粉砕されやすいトナーが得られ、また、高分子量樹脂を含むトナー用樹脂組成物よりもシャープな熔融特性を示し、光沢のある定着画像が得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

20

(実施例1)

(1) 高融点結晶性ポリエステルポリマーの製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオール成分として1,4-シクロヘキサジメタノール68モル及びエチレングリコール52モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB)0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水

及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

- エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665 Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルポリマーを得た。

(2) 非結晶性ポリエステルポリマーの製造

- 60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール90モル、他のジオールとしてエチレングリコール30モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

- エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665 Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルポリマーを得た。

(3) ポリエステルブロック共重合体の製造

- 60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、高融点結晶性ポリエステルポリマー40重量%、非結晶性ポリエステルポリマー60重量%、及び亜リン酸を結晶性ポリエステルポリマーと非結晶性ポリエステルポリマーの製造に際して使用されたTTBの合計量の等モルよりやや過剰となる0.11モル仕込み、反応容器中の結晶が熔融したところで温度を一定に保ち、系内を665 Pa以下に減圧し、攪拌回転数60 rpmで反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。これをトナー用樹脂組成物とした。

(4) トナーの製造

上記トナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤(TN-105:保土谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。

5 その後、ジェットミル(ラボジェット:日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約8~12 μ mのトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機(MDS-2:日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約10 μ mのトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972:日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

10

(実施例2)

反応温度と反応時間を調整して高融点結晶性ポリエステルポリマーの分子量を1万、非結晶性ポリエステルポリマーの分子量を5000とし、更に、ポリエステルブロック共重合体の製造において高融点結晶性ポリエステルポリマーを20重量%と、非結晶性ポリエステルポリマーを80重量%としたこと以外は実施例1と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例1と同様にしてトナーを製造した。

15

20

(実施例3)

反応温度と反応時間を調整して高融点結晶性ポリエステルポリマーの分子量を1万、非結晶性ポリエステルポリマーの分子量を1万とし、更に、ポリエステルブロック共重合体の製造において高融点結晶性ポリエステルポリマーを20重量%と、非結晶性ポリエステルポリマーを80重量%としたこと以外は実施例1と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例1と同様にしてトナーを製造した。

25

(実施例 4)

反応温度と反応時間を調整して高融点結晶性ポリエステルポリマーの分子量を 3000、非結晶性ポリエステルポリマーの分子量を 5000 とし、更に、ポリエステルブロック共重合体の製造において高融点結晶性ポリエステルポリマーを
5 20 重量%と、非結晶性ポリエステルポリマーを 80 重量%としたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

10 (実施例 5)

反応温度と反応時間を調整して高融点結晶性ポリエステルポリマーの分子量を 1 万とし、更に、ポリエステルブロック共重合体の製造において高融点結晶性ポリエステルポリマーを 10 重量%と、非結晶性ポリエステルポリマーを 90 重量%としたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成
15 し、トナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

(実施例 6)

高融点結晶性ポリエステルポリマーとして以下のようにして得たものを用い、
20 更に、ポリエステルブロック共重合体の製造において高融点結晶性ポリエステルポリマーを 20 重量%と、非結晶性ポリエステルポリマーを 80 重量%としたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

25

<高融点結晶性ポリエステルポリマーの製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフ

- タル酸100モル、ジオール成分として1, 4-ブタンジオール120モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB) 0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルポリマーを得た。

10

(実施例7)

反応温度と反応時間を調整して高融点結晶性ポリエステルポリマーの分子量を2万としたこと以外は実施例6と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。

- 15 得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例1と同様にしてトナーを製造した。

(実施例8)

- 実施例2で作製した高融点結晶性ポリエステルポリマー、実施例1で作製した非結晶性ポリエステルポリマー、及び、低融点結晶性ポリエステルポリマーとしてポリライトODX-2555(大日本インキ化学工業社製：融点77℃)を用いて、以下のようにポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例1と同様にしてトナーを製造した。

- 25 <ポリエステルブロック共重合体の製造>

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、高融点結晶性ポリエステルポリマー20重量%、低融点結晶性ポリエステルポリマー10重量%、非結晶性ポリ

- エステルポリマー 70 重量%、及び亜リン酸を結晶性ポリエステルポリマーと非結晶性ポリエステルポリマーの製造に際して使用された TTB の合計量の等モルよりやや過剰となる 0.11 モル仕込み、反応容器中の結晶が熔融したところで温度を一定に保ち、系内を 665 Pa 以下に減圧し、攪拌回転数 60 rpm で反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。

(実施例 9)

- 高融点結晶性ポリエステルポリマーとして実施例 6 で作製したものをを用いた以外は実施例 8 と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成し、トナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

(実施例 10)

- 高融点結晶性ポリエステルポリマーとして実施例 6 で作製したものをを用い、ポリエステルブロック共重合体の製造において高融点結晶性ポリエステルポリマーを 20 重量%と、非結晶性ポリエステルポリマーを 70 重量%としたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルブロック共重合体を合成した。

- このポリエステルブロック共重合体に、低融点結晶性ポリエステル（ポリライト OD X-2555、大日本インキ化学工業社製：融点 77℃）10 重量%を加えて熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

(実施例 11)

- (1) ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 10 モル、分岐モノマー成分として

ネオペンチレングリコール90モル、他のジオールとしてエチレングリコール30モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB)0.05モルを仕込むとともに、アミドポリマーとして市販の重量平均分子量4万、融点220℃の6-ナイロン2.56kgも同時に仕込んだ。200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで、縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、エステルポリマーを得るとともに6-ナイロンとブロック重合させた。反応がほぼ終了した時点で亜リン酸0.06モルを加え5分間混合攪拌してポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を得た。これをトナー用樹脂組成物とした。

(2) トナーの製造

上記トナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤(TN-105:保土谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(ラボジェット:日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約8~12μmのトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機(MDS-2:日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約10μmのトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972:日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

(実施例12)

(1) ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてセバシン酸100モル、ジオールとしてエチレングリコール120モル、エステル化縮

合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05モルを仕込むとともに、アミドポリマーとして市販の重量平均分子量2万、融点220℃の6-ナイロン2.56kgも同時に仕込んだ。200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノール
5 が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで、縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、エステルポリマーを得るとともに6-ナイロンとブロック重合させた。
10 反応がほぼ終了した時点で垂リン酸0.06モルを加え5分間混合攪拌してポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を得た。これをトナー用樹脂組成物とした。

(2) トナーの製造

上記トナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤 (TN-105: 保土谷化学社製) 1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部を添加し、ヘン
15 シェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット: 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約8~12μmのトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2: 日本ニューマチック社製) で分
20 級して、平均粒径約10μmのトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ (R972: 日本アエロジル社製) 1.0重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

(実施例13)

25 アミドポリマーとして市販の重量平均分子量1万、融点220℃の6-ナイロン2.56kgを加えた以外は実施例12と同様にしてポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を得、これをトナー用樹脂組成物とした。
得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例12と同様にしてトナーを製造した。

(比較例 1)

テレフタル酸 90 重量部、1, 4-シクロヘキサンジメタノール 35 重量部及び平均 2 個のエチレンオキサイドが付加したビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 80 重量部を、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管、及び、流下式コンデンサを備えた容量 1 L の 4 つ口フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入して、窒素ガス雰囲気下で昇温し、次いで 0.05 g のジブチル錫オキサイドを加えて温度 200℃ に保って反応させた後、トリメリット酸 10 重量部を加えて、更に反応させることにより、ポリエステル樹脂を得て、これをトナー用樹脂組成物とした。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

(比較例 2)

テレフタル酸 90 モル、イソフタル酸 10 モル、エチレングリコール 30 モル及びネオペンチルグリコール 90 モルを、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管、及び、流下式コンデンサを備えた容量 1 L の 4 つ口フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入して、窒素ガス雰囲気下で昇温し、次いで 0.05 g のジブチル錫オキサイドを加えて温度 200℃ に保って反応させることにより、ポリエステル樹脂を得て、これをトナー用樹脂組成物とした。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

なお、得られたトナー用樹脂組成物を用いてトナーの定着性能を評価しようとしたが、トナーが定着せず低温定着性、耐オフセット性、最低定着温度は測定不能であった。

(比較例 3)

テレフタル酸を 95 重量部と、トリメリット酸を 5 重量部とした以外は比較例

1と同様にして、ポリエステル樹脂、トナー用樹脂組成物を得、トナーを製造した。

実施例1～13及び比較例1～3で得られたトナー用樹脂組成物及びトナーを用いて以下に示す評価を行った。結果は表1、表2、表3、表4及び表5に示した。

[重量平均分子量]

(1) 結晶性ポリエステルポリマー

10 GPC測定装置として、日本ミリボアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電気社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液(0.45μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100μL、キャリアー溶媒としては1L当たり
15 TFAを0.68g含むHFIPを用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステルポリマー

GPC測定装置として、日本ミリボアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電気社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、K
20 F-802.5(1本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量%THF溶液(0.45μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100μLキャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

25 [ガラス転移点温度(T_g)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.3「ガラス転移点温度の求め方」)に記載されている中間ガラス転移点温度を求

めた。

〔結晶融点 (T_m)〕

- 示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、
5 昇温速度10℃/分で試料の10mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.1「融解温度の求め方」)に記載されている融解ピーク値を求め、これを結晶融点 T_m とした。

〔色調〕

- 10 各実施例及び比較例で得られたトナー用樹脂組成物の色を目視にて観察した。

〔貯蔵弾性率〕

- 測定装置として、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製のRDA-700を用い、60~300℃で、昇温速度10℃/分、周波数15.
15 92Hz、歪み1%の条件下でJIS K 7198に準拠して、試料を2枚の平行な円板(直径25mm)の間にはさみ、下方の円板を回転させることにより変形を加え、作用するトルクを測定して貯蔵弾性率Gを求め、貯蔵弾性率Gがほとんど変化しない温度範囲とその温度範囲における貯蔵弾性率Gとを求めた。なお、貯蔵弾性率Gがほとんど変化しない温度範囲がほとんど存在しない場合は表
20 に「なし」と記載した。

〔ブロック化率〕

- ブロック化率は、結晶性ポリエステルセグメント又は結晶性ポリアミドセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリア
25 ミド樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたび結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂の示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積が

- ら結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂の単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量 (S_a) を求め、ポリエステルブロック共重合体又はポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で 0°C まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ でふたたびポリエステルブロック共重合体又はポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルブロック共重合体又はポリエステル-ポリアミドブロック共重合体から共重合体中の結晶性ポリエステルポリマー又は結晶性ポリアミドポリマーの樹脂重量を求め、共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリエステルポリマー又は結晶性ポリアミドポリマーの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量 (S_b) を求め、 $(S_b/S_a) \times 100$ により求めた。

[ブロッキング]

- 15 得られたトナー 10 g を 100 mL サンプル瓶に取り、 50°C の恒温槽中に 8 時間放置した後、パウダーテスター (ホソカワミクロン社製) を用いて $250\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターでふるいにかけてフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量 (重量%) を求めた。

20 [フィルミング評価]

1 万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

[グロス評価]

- 25 グロスメータ (光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50) を用い、本発明のトナー用樹脂組成物を用いて調製した黒色トナーで黒く塗りつぶされた試験紙をグロスメータに取り付け反射角が 75° となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

[高温オフセット温度及び低温オフセット温度]

各実施例及び比較例で得たトナー 8.5 重量部を平均粒径 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ の鉄粉キャリアー 93.5 重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機として
5 てコニカ社製の UBI X 4160 AF を熱定着ローラの設定温度が最大 210°C まで変えられるように改造したものをを用いた。

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察
10 し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。更に、 210°C で高温オフセットが発生しない場合は、熱定着ローラの通常速度 (200 mm/sec) から徐々に速度を上げていき、高温オフセットが発生する熱定着ローラ速度によって、耐オフセット性能を評価した。なお、ロー
15 ラ速度が遅いほど、耐オフセット性が優れている。

[トナーの最低定着温度]

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーによ
20 り汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が 10% 未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

表 1

ポリエステルブロック共重合体		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
高融点結晶性 ポリエステルオリゴマー	テフタル酸 (mol)	100	100	100	100	100
	1,4-シクロヘキサンジカルボキシ酸 (mol)	68	68	68	68	68
	エチレンジカルボキシ酸 (mol)	52	52	52	52	52
	1,4-ブタンジカルボキシ酸 (mol)	—	—	—	—	—
	融点 (°C)	220	220	220	220	220
非結晶性 ポリエステルオリゴマー	分子数	3000	10000	10000	3000	10000
	テフタル酸ジエチル (mol)	90	90	90	90	90
	イソフタル酸ジエチル (mol)	10	10	10	100	10
	ネオペンタグリコール (mol)	90	90	90	90	90
	エチレンジカルボキシ酸 (mol)	90	90	90	3000	30
配合	ガラス転移点温度 (°C)	55	48	55	48	55
	分子数	10000	5000	10000	5000	10000
	高融点結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	40	20	20	20	10
	低融点結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	—	—	—	—	—
	非結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	60	80	80	80	90
評価	重量平均分子数	13000	10000	17000	8000	16000
	ガラス転移点温度 (°C)	60	54	63	5000	62
	結晶融点 (°C)	210	210	210	210	吸熱ピークなし
	色調	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	貯蔵弾性率G' (Pa)	160~200	160~200	160~200	160~200	なし
トナー評価	貯蔵弾性率G' がほとんど変化しない温度範囲 (°C)	5±0.5×10 ⁶	1±0.5×10 ⁴	1±0.5×10 ⁴	1±0.5×10 ⁴	なし
	ブロック化率 (%)	70	65	67	70	測定不可
	ブロック化率 (重量%)	1	1	1	2	1
	フィンランディング評価	なし	なし	なし	なし	なし
	クロス評価	35	46	27	60	30
トナー評価	高融点フゼット温度 (°C)	>210	>210	>210	>210	180
	低融点フゼット温度 (°C)	115	95	125	95	125
	最低定着温度 (°C)	125	105	135	105	135

表 2

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
オリゴマー	高融点結晶性 ポリエステルオリゴ マー	テフタル酸 (mol)	100	100	100	100	
		1,4-シクロヘキサンジカル (mol)	—	—	—	—	
		エチレングリコール (mol)	—	68	—	—	
		1,4-ブタンジオール (mol)	—	52	—	—	
		融点 (℃)	120	120	—	120	
	非結晶性 ポリエステルオリゴ マー	分子量	232	232	220	232	
		10000	20000	10000	10000	10000	
		テフタル酸ジメチル (mol)	90	90	90	90	90
		イソフタル酸ジメチル (mol)	10	10	10	10	10
		ネオペンチルグリコール (mol)	90	90	90	90	90
配合	高融点結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	エチレングリコール (mol)	30	30	30	30	30
		ガラス転移点温度 (℃)	55	55	55	55	55
		分子量	10000	10000	10000	10000	10000
		高融点結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	20	10	20	20	20
		低融点結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	—	—	10	10	10 (ブレンド)
	非結晶性ポリエステルオリゴマー (重量%)	80	90	70	70	70	
		重量平均分子量	17000	17000	16000	16000	16000
		ガラス転移点温度 (℃)	63	62	62	62	62
		結晶融点 (℃)	230	230	210	230	230
		色調	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	若干白濁
評価	貯蔵弾性率Gがほとんど変化しない温度範囲 (℃)	160~200	160~200	160~200	160~200	160~200	
	貯蔵弾性率G (Pa)	$2 \pm 0.5 \times 10^4$	$1 \pm 0.5 \times 10^4$	$1 \pm 0.5 \times 10^4$	$2 \pm 0.5 \times 10^4$	$2 \pm 0.5 \times 10^4$	
	ブロック化率 (%)	75	77	65	72	71	
	ブロック化率 (重量%)	0	0	30	0	1	
	フィルムシグマ評価	なし	なし	なし	なし	なし	
トナー評価	クロス評価	30	29	24	26	120	
	高値オフセット温度 (℃)	>210	>210	>210	>210	190	
	低値オフセット温度 (℃)	115	95	115	95	95	
	最低貯蔵温度 (℃)	125	105	115	95	95	

表 3

			実施例11			
共重合体	原料ポリマー	エステルポリマー	テフタル酸ジメチル(mol)	90		
			イソフタル酸ジメチル(mol)	10		
			ネオヘンチルグリコール(mol)	90		
			エチレングリコール(mol)	30		
			ガラス転移点温度(℃)	55		
	配合		アミドポリマー(重量%)	10		
			エステルポリマー(重量%)	90		
	評価		重量平均分子量	11000		
			ガラス転移点温度(℃)	55		
			結晶融点(ポリアミド由来、℃)	215		
			結晶融点(ポリエステル由来、℃)	—		
			色調	無色透明		
			貯蔵弾性率G' がほとんど変化しない温度範囲(℃)	160~200		
			貯蔵弾性率G' (Pa)	1±0.5×10 ⁴		
			ブロック化率(%)	80		
			トナー評価		ブロッキング(重量%)	0
					フィルミング評価	なし
グロス評価	42					
高温オフセット温度(℃)	>210					
低温オフセット温度(℃)	95					
		最低定着温度(℃)	105			

表 4

			実施例12	実施例13	
共重合体	原料ポリマー	エステルポリマー	セバシン酸(mol)	100	100
			エチレングリコール(mol)	120	120
			融点(℃)	75	75
		アミドポリマー	融点(℃)	220	220
			分子量	20000	10000
	配合		アミドポリマー(重量%)	100	20
			エステルポリマー(重量%)	90	80
	評価		重量平均分子量	21000	21000
			ガラス転移点温度(℃)	-54	-52
			結晶融点(ポリアミド由来、℃)	218	218
			結晶融点(ポリエステル由来、℃)	74	77
			色調	透明やや白濁	透明やや白濁
			貯蔵弾性率G'がほとんど変化しない温度範囲(℃)	160~200	160~200
			貯蔵弾性率G'(Pa)	1±0.5×10 ⁴	1±0.5×10 ⁴
ブロック化率(%)			80	81	
トナー評価		ブロッキング(重量%)	0	0	
		フィルミング評価	なし	なし	
		グロス評価	22	23	
		高温オフセット温度(℃)	>210	>210	
		低温オフセット温度(℃)	95	95	
		最低定着温度(℃)	95	95	

表 5

比較例1	比較例2	比較例3
90重量部	90mol	95重量部
—	10mol	—
80重量部	—	80重量部
10重量部	—	5重量部
35重量部	—	35重量部
—	90mol	—
—	30mol	—
—	12000	—
60	60	55
—	—	—
透明な淡黄色	無色透明	透明な淡黄色
160~200	なし	150~170
$1 \pm 0.5 \times 10^4$	なし	$1 \pm 0.5 \times 10^4$
0	0	0
4	8	25
あり	あり	あり
2	測定不可	7
>210	なし	180
130	なし	125
145	なし	135

(实施例 14、15)

表 6 に示した条件を変更した以外は、実施例 12 と同様にしてポリエステル-

ポリアミドブロック共重合体を得、これをトナー用樹脂組成物とし、トナーを製作した。

実施例 14、15 で得られたトナー用樹脂組成物及びトナーを用いて上述と同様の評価を行った。結果を表 6 に示した。

表 6

	組成	ポリアミド	実施例 14		実施例 15	
			6-ナイフ	6-ナイフ	6-ナイフ	6-ナイフ
ポリエステル -ポリアミド ブロック 共重合体	組成	融点(℃)	230	230	230	230
		重量平均分子量	20000	20000	20000	20000
		γ-ブチロラクトン(mol)	45	45	45	45
		γ-ブチロラクトン(mol)	5	5	5	5
		ε-カプロラクトン(mol)	50	50	50	50
高融点結晶性 ポリエステル (ブレンド 用)	組成	ε-カプロラクトン(mol)	50	50	50	50
		ε-カプロラクトン(mol)	100	100	100	100
		ポリアミド(重量%)	20	20	20	20
		非結晶性ポリエステル(重量%)	50	50	50	50
		結晶性ポリエステル(重量%)	80	80	80	80
トナー用樹脂	評価	重量平均分子量	60000	60000	60000	60000
		ガラス転移点温度(非結晶性ポリエステル由来、℃)	62	62	63	63
		結晶点(ブリット面、℃)	181	181	179	179
		結晶点(結晶性ポリエステル由来、℃)	78	78	78	78
		ε-カプロラクトン(mol)	100	100	100	100
トナー用樹脂	評価	ε-カプロラクトン(mol)	100	100	100	100
		結晶点(℃)	80	80	80	80
		重量平均分子量	30000	30000	30000	30000
		ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体(重量%)	100	100	95	95
		結晶点(結晶性ポリエステル(ブレンド用)、重量%)	100	100	95	95
トナー用樹脂	評価	貯蔵弾性率G'がほとんど変化しない温度範囲(℃)	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
		貯蔵弾性率G' (Pa)	150~190	150~190	150~190	150~190
		貯蔵弾性率G' (Pa)	1±0.5×10 ⁴	1±0.5×10 ⁴	1±0.5×10 ⁴	1±0.5×10 ⁴
		ブロック化率(%)	75	75	75	75
		ブロック化率(重量%)	0	0	1	1
トナー用樹脂	評価	フィルメンク評価	なし	なし	なし	なし
		クロス評価	28	28	32	32
		高融点フェルト温度(℃)	190	190	190	190
		低融点フェルト温度(℃)	95	95	95	95
		最低貯蔵温度(℃)	105	105	100	100

(実施例 16)

(1) 高融点結晶性ポリエステルの製造 (共重合用)

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオール成分として1, 4-シクロヘキサジメタノール68モル及びエチレングリコール52モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB) 0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665 Pa以下に減圧し、240℃、
10 攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルポリマーを得た。

(2) 非結晶性ポリエステルの製造 (共重合用)

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸ジメチル10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール90モル、他のジオールとしてエチレングリコール30モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及び
20 メタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665 Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルポリマーを得た。

25 (3) ポリエステルブロック共重合体の製造

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、高融点結晶性ポリエステルポリマー40重量%、非結晶性ポリエステルポリマー60重量%、及び亜リン酸を結

晶性ポリエステルポリマーと非結晶性ポリエステルポリマーの製造に際して使用されたTTBの合計量の等モルよりやや過剰となる0.11モル仕込み、反応容器中の結晶が熔融したところで温度を一定に保ち、系内を665Pa以下に減圧し、攪拌回転数60rpmで反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。これをトナー用樹脂組成物とした。

(4) 非結晶性ポリエステルの製造 (ブレンド用)

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸ジメチル10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール90モル、他のジオールとしてエチレングリコール30モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルポリマーを得た。

(5) トナーの製造

トナー用樹脂組成物として上記ポリエステルブロック共重合体40重量部及びブレンド用の非結晶性ポリエステル60重量部に荷電制御剤 (TN-105: 保土谷化学社製) 1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット: 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約8~12μmのトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2: 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約10μmのトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重

量部に、疎水性シリカ（R 9 7 2：日本アエロジル社製）1.0重量部を均一に混合（外添）してトナーを製造した。

（実施例17～19）

- 5 ポリエステルブロック共重合体及びブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表7に示したように変更した以外は、実施例16と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例16と同様にしてトナーを製造した。

10

（実施例20）

（1）低融点結晶性ポリエステルの製造（ブレンド用）

- 60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてデカメ
15 チレンジカルボン酸100モル、ジオール成分として1,6-ヘキサンジオール120モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TTB）0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

- 20 エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、低融点結晶性ポリエステルポリマーを得た。

- 25 ポリエステルブロック共重合体及びブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表8に示したように変更した以外は、実施例16と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例16と同様にしてトナーを製造した。

(実施例 21)

ポリエステルブロック共重合体及びブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表 8 に示したように変更した以外は、実施例 16 と同様に、また、低融点結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表 8 に示したように変更した以外は、実施例 20 と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 16 と同様にしてトナーを製造した。

10

(比較例 4)

ポリエステルブロック共重合体及びブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表 8 に示したように変更した以外は、実施例 16 と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

15 得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例 16 と同様にしてトナーを製造した。

実施例 16 ～ 21 及び比較例 4 で得られたトナー用樹脂組成物及びトナーを用いて上述と同様に評価を行った。結果は表 7 及び表 8 に示した。

20

25

表 7

ポリ エステル ブロック 共重合 体	オリ ゴマー	高融点 結晶性 ポリエステル オリゴマー	テレフタル酸(mol)	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
			1,4-シクロヘキサンジメタノール(mol)	68	—	—	—
		非結晶性 ポリエステル オリゴマー	エチレンジグリコール(mol)	52	—	—	120
			1,4-ブタンジオール(mol)	—	120	120	—
			融点(°C)	220	230	230	270
			分子量	50000	50000	50000	50000
			テレフタル酸ジメチル(mol)	90	100	100	100
			イソフタル酸ジメチル(mol)	100	—	—	—
			ネオヘンチルグリコール(mol)	90	60	120	60
			エチレンジグリコール(mol)	30	60	60	60
			ガラス転移点温度(°C)	64	67	76	72
			分子量	60000	120000	100000	140000
			高融点結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	40	30	50	30
			非結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	60	70	50	70
			重量平均分子量	80000	120000	75000	100000
			ガラス転移点温度(°C)	65	67	72	69
			結晶融点(°C)	210	228	215	238
			テレフタル酸ジメチル(mol)	90	90	90	95
			イソフタル酸ジメチル(mol)	10	10	5	5
			無水フタル酸(mol)	—	—	5	—
			ネオヘンチルグリコール(mol)	90	60	120	60
			エチレンジグリコール(mol)	30	60	—	60
			ガラス転移点温度(°C)	58	57	60	65
			重量平均分子量	16000	15000	12000	18000
			ポリエステルブロック共重合体(重量%)	40	25	10	15
			非結晶性ポリエステル(ブレンド、重量%)	60000	75	90	85
			低融点結晶性ポリエステル(重量%)	—	—	—	—
			分子量10 ⁵ 以上の樹脂含有率(重量%)	0	0.8	0.5	0
			Mw/Mn	3.2	4.6	3.4	3.5
			樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
			ブロッキング(重量%)	1	1	0.5	0.3
			フィルミング評価	なし	なし	なし	なし
			グロス評価	18	16	20	15
			高温オフセット温度(°C)	>210	>210	>210	>210
			熱定着ローラ速度(mm/sec)	120	80	120	120
			低温オフセット温度(°C)	100	95	100	105
			最低定着温度(°C)	110	103	110	115

表 8

				実施例20	実施例21	比較例4
ポリ エス テル ブ ロ ッ ク 共 重 合 体	オリ ゴ マ ー	高融点結晶性 ポリエステル オリゴマー	テレフタル酸(mol)	100	100	100
			1,4-シクロヘキサンジメタノール(mol)	—	—	68
			エチレングリコール(mol)	—	—	52
			1,4-ブタンジオール(mol)	120	120	—
			融点(℃)	230	230	220
			分子量	50000	50000	100000
		非結晶性 ポリエステル オリゴマー	テレフタル酸ジメチル(mol)	100	50	90
			イソフタル酸ジメチル(mol)	—	50	10
			ネオペンチルグリコール(mol)	120	60	90
			エチレングリコール(mol)	—	60	30
			ガラス転移点温度(℃)	68	53	55
			分子量	80000	40000	10000
	配合 評価	高融点結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	20	40	30	
		非結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	80	60	70	
		重量平均分子量	65000	40000	13000	
		ガラス転移点温度(℃)	68	58	58	
	非結晶性 ポリエステル	組成	結晶融点(℃)	214	207	210
			テレフタル酸ジメチル(mol)	95	90	—
イソフタル酸ジメチル(mol)			—	10	—	
無水フタル酸(mol)			5	—	—	
ネオペンチルグリコール(mol)			100	120	—	
エチレングリコール(mol)			20	—	—	
評価		ガラス転移点温度(℃)	65	52	—	
		重量平均分子量	11000	9000	—	
		低融点結晶性 ポリエステル	デカメチレンジカルボン酸(mol)	100	100	—
			ヘキサンジオール(mol)	120	120	—
結晶融点(℃)	80		80	—		
重量平均分子量	10000		10000	—		
トナー用樹脂配合	ポリエステルブロック共重合体(重量%)	8	5	100		
	非結晶性ポリエステル(ブレンド、重量%)	87	90	—		
	低融点結晶性ポリエステル(重量%)	5	5	—		
トナー用樹脂評価	分子量 10^6 以上の樹脂含有率(重量%)	0.3	0	0.5		
	Mw/Mn	3	2.9	2.6		
	樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明		
トナー評価	ブロッキング(重量%)	0.5	1	1		
	フィルミング評価	なし	なし	なし		
	グロス評価	18	30	36		
	高温オフセット温度(℃)	>210	>210	>210		
	熱定着ローラ速度(mm/sec)	120	120	180		
	低温オフセット温度(℃)	100	95	115		
	最低定着温度(℃)	110	105	125		

(実施例 2 2)

(1) ポリエステルーポリアミドブロック共重合体の製造

- 25 60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸ジメチル50モル、分岐モノマー成分として、ネオペンチルグリコール50モル、他のジオール成分として、エチレングリコール50モル、エステル化

縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05モルを仕込むとともに、アミドポリマーとして市販の重量平均分子量4万、融点230℃の6-ナイロン (東洋紡社製 T-850) を生成ポリマーの10重量%に相当する量である1.34kgを同時に仕込んだ。

- 5 200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系を665Pa以下に減圧し、24
10 0℃攪拌回転数60rpmで、縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、エステルポリマーを得るとともに6-ナイロンとブロック重合させた。反応がほぼ終了した時点で亜リン酸0.06モルを加え5分間混合攪拌して、ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を得た。

(2) 非結晶性ポリエステル製造 (ブレンド用)

- 15 60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸ジメチル10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブ
20 トキシド (TTB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、24
25 0℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルポリマーを得た。

(3) トナーの製造

トナー用樹脂組成物として上記ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体3

5 重量部及びブレンド用の非結晶性ポリエステル6 5 重量部に荷電制御剤 (TN-105: 保土谷化学社製) 1 重量部、カーミン6 Bに属するマゼンダ顔料5 重量部を添加し、ヘンシエルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット: 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約8~12 μmのトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2: 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約10 μmのトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ (R972: 日本アエロジル社製) 1.0重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

10

(実施例23)

ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体及びブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表9に示したように変更した以外は、実施例22と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

15 得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例22と同様にしてトナーを製造した。

(実施例24)

(1) 低融点結晶性ポリエステルの製造 (ブレンド用)

20 60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてデカメチレンカルボン酸50モル、ジオール成分としてヘキサングリコール100モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点で
25 エステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665 Pa以下に減圧し、24

0℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、結晶性ポリエステルポリマーを得た。

ポリエステルーポリアミドブロック共重合体の製造において、各成分の仕込量を表9に示したように変更した以外は、実施例22と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

(実施例25、26)

ポリエステルーポリアミドブロック共重合体及びブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込量を表10に示したように変更した以外は、実施例22と同様にしてトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物を用いて実施例22と同様にしてトナーを製造した。

(比較例5)

(1) 非結晶性ポリエステルの製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸ジメチル5モル、無水フタル酸5モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB)0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルポリマーを得た。

得られた樹脂を用いて実施例 22 と同様にしてトナーを製造した。

実施例 22～26 及び比較例 5 で得られたトナー用樹脂組成物及びトナーを用いて上述と同様の評価を行った。結果は表 9 及び表 10 に示した。

表 9

			実施例22	実施例23	実施例24	
10	ポリエステル -ポリアミド ブロック 共重合体	組成	ナイロン	6-ナイロン	6-ナイロン	8-ナイロン
			融点(℃)	230	230	230
		非結晶性 ポリエステル	重量平均分子量	20000	40000	40000
			テフタル酸ジメチル(mol)	50	45	45
			アジピン酸(mol)	—	5	5
			エチレングリコール(mol)	50	50	50
			ネオヘンチルグリコール(mol)	50	50	50
		結晶性 ポリエステル	セバシン酸(mol)	—	—	—
			エチレングリコール(mol)	—	—	—
		配合	ポリアミド(重量%)	10	20	30
非結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	90		80	70		
結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	—		—	—		
15	非結晶性 ポリエステル	評価	重量平均分子量	60000	60000	120000
			ガラス転移点温度(非結晶性ポリエステル由来、℃)	69	63	63
			ガラス転移点温度(ポリアミド由来、℃)	171	179	184
			結晶融点(結晶性ポリエステル由来、℃)	—	—	—
			テフタル酸ジメチル(mol)	90	90	90
		組成	イソフタル酸ジメチル(mol)	10	5	—
			無水フタル酸(mol)	—	5	10
			ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60	60
			エチレングリコール(mol)	60	60	60
			ガラス転移点温度(℃)	58	58	57
20	低融点結晶性 ポリエステル	評価	重量平均分子量	15000	15000	15000
			デカザレンジカルボン酸(mol)	—	—	50
			ヘキサジオール(mol)	—	—	100
			結晶融点(℃)	—	—	80
			重量平均分子量	—	—	10000
		トナー用樹脂配合	ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体(重量%)	35	20	10
			非結晶性ポリエステル(ブレンド、重量%)	65	80	85
			低融点結晶性ポリエステル(ブレンド、重量%)	—	—	5
			分子量 10^6 以上の樹脂含有率(重量%)	0	0	0.2
			Mw/Mn	3.7	3.3	4.5
25	トナー評価	トナー用樹脂評価	樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明
			ブロッキング(重量%)	1	1	1
			フィルミング評価	なし	なし	なし
			グロス評価	17	16	16
			高温オフセット温度(℃)	200	>210	>210
		トナー評価	熱定着ローラ速度(mm/sec)	120	120	80
			低温オフセット温度(℃)	100	95	95
			最低定着温度(℃)	110	105	100

表 10

				実施例25	実施例26	比較例5
				6-ナイロン	6,6-ナイロン	—
5	ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体	組成	ナイロン			
			1,4-シクロヘキサンジメチロール(mol)			
			融点(℃)	230	268	—
		非結晶性ポリエステル	重量平均分子量	10000	20000	—
			テフタル酸ジメチル(mol)	40	—	—
			アジピン酸(mol)	10	—	—
			エチレングリコール(mol)	50	—	—
			ネオヘンチルグリコール(mol)	50	—	—
		結晶性ポリエステル	セバシン酸(mol)	—	60	—
			エチレングリコール(mol)	—	100	—
10	非結晶性ポリエステル	配合	ポリアミド(重量%)	40	60	—
			非結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	60	—	—
			結晶性ポリエステルオリゴマー(重量%)	—	50	—
		評価	重量平均分子量	60000	40000	—
			ガラス転移点温度(非結晶性ポリエステル由来、℃)	63	—	—
			ガラス転移点温度(ポリアミド由来、℃)	211	232	—
			結晶融点(結晶性ポリエステル由来、℃)	—	74	—
		組成	テフタル酸ジメチル(mol)	90	90	90
			イソフタル酸ジメチル(mol)	—	—	5
			無水フタル酸(mol)	10	100	5
15	低融点結晶性ポリエステル	組成	ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60	60
			エチレングリコール(mol)	60	60	60
			ガラス転移点温度(℃)	58	58	58
			重量平均分子量	16000	16000	15000
		評価	デカメチレンジカルボン酸(mol)	—	—	—
			ヘキサジオール(mol)	—	—	—
			結晶融点(℃)	—	—	—
		組成	重量平均分子量	—	—	—
			ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体(重量%)	5	5	—
			非結晶性ポリエステル(ブレンド、重量%)	95	95	100
20	トナー用樹脂配合	トナー用樹脂評価	低融点結晶性ポリエステル(ブレンド、重量%)	—	—	—
			分子量10 ⁴ 以上の樹脂含有率(重量%)	0	0	0
			Mw/Mn	3.3	3.2	2.7
		トナー評価	樹脂の色調	無色透明	無色透明	無色透明
			ブロッキング(重量%)	1	1	1
			フィルミング評価	なし	なし	付着あり
			グロス評価	17	24	16
			高温オフセット温度(℃)			全域オフセット
			熱定着ローラ速度(mm/sec)	120	120	—
			低温オフセット温度(℃)	105	115	全域オフセット
			最低定着温度(℃)	115	125	全域オフセット

(実施例 27)

- 25 表 11 に示した条件を変更した以外は、実施例 21 と同様にしてポリエステルブロック共重合体及びブレンド用ポリエステルを得、これよりトナー用樹脂組成物及びトナーを作製した。

(実施例 28)

表 11 に示した条件を変更した以外は、実施例 22 と同様にしてポリエステル—ポリアミドブロック共重合体及びブレンド用ポリエステルを得、これよりトナー用樹脂組成物及びトナーを作製した。

5

実施例 27、28 で得られたトナー用樹脂組成物及びトナーを用いて上述と同様の評価を行った。結果は表 11 に示した。

表 11

				実施例 27	実施例 28
ブロック共重合体	組成	高融点結晶性ポリエステル	テレフタル酸 (mol)	100	—
			1,4-ブタンジオール (mol)	120	—
			融点 (°C)	230	—
			重量平均分子量	50000	—
		ポリアミド	種類	—	6-ナイロン
			融点 (°C)	—	230
			重量平均分子量	—	20000
		非結晶性ポリエステル	テレフタル酸ジメチル (mol)	70	70
			アジピン酸 (mol)	30	30
			エチレングリコール (mol)	100	100
			ネオペンタンジオール (mol)	100	100
	評価	低融点結晶性ポリエステル	デカリンジカルボン酸 (mol)	—	—
		高融点結晶性ポリエステル (重量%)	ヘキサジオール (mol)	—	—
			ポリアミド (重量%)	30	—
			非結晶性ポリエステル (重量%)	—	20
			低融点結晶性ポリエステル (重量%)	70	80
非結晶性ポリエステル (ブレンド用)	組成	非結晶性ポリエステル (ブレンド用)	重量平均分子量	120000	60000
			ガラス転移点温度 (非結晶性ポリエステル由来、°C)	12	6
			結晶融点 (ポリアミド由来、°C)	—	208
			結晶融点 (結晶性ポリエステル由来、°C)	218	—
			重量平均分子量	120000	60000
	評価	非結晶性ポリエステル (ブレンド用)	テレフタル酸ジメチル (mol)	90	90
			アジピン酸ジメチル (mol)	5	5
			イソフタル酸ジメチル (mol)	—	—
			ネオペンタンジオール (mol)	60	60
			エチレングリコール (mol)	60	60
トナー用樹脂	組成	低融点結晶性ポリエステル (ブレンド用)	ガラス転移点温度 (°C)	54	54
			重量平均分子量	120000	12000
			デカリンジカルボン酸 (mol)	—	50
			ヘキサジオール (mol)	—	100
			結晶融点 (°C)	—	80
	評価	低融点結晶性ポリエステル (ブレンド用)	重量平均分子量	—	10000
			ブロック共重合体 (重量%)	25	20
			非結晶性ポリエステル (ブレンド用、重量%)	75	3
			低融点結晶性ポリエステル (ブレンド用、重量%)	—	77
			分子量 10 ⁵ 以上の樹脂含有率 (重量%)	0.9	0
トナー評価	組成	トナー用樹脂	Mw/Mn	4.8	3.4
			樹脂の色調	無色透明	無色透明
			ブロッキング (重量%)	2	2.5
			フィルム評価	なし	なし
			クロス評価	21	23
	評価	トナー評価	高湿オフセット温度 (°C)	200	190
			低湿オフセット温度 (°C)	95	95
			最低定着温度 (°C)	105	100

産業上の利用可能性

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

請求の範囲

1. 物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルと
5 含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。
2. 物理的架橋構造を形成しうるポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステルと
10 が混合状態で存在していることを特徴とする請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂組成物。
3. 融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。
15
4. 融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。
20
5. 融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体と、融点が50～120℃である結晶性ポリエステルとを含有する混合物を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。
25
6. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とし、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なく

とも含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーに由来することを特徴とする請求の範囲第3、4又は5項記載のトナー用樹脂組成物。

7. 融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメントは、1, 4-シクロヘキサンジメタール、エチレングリコール、及び、テレフタル酸を重合してなるポリマーに由来し、

非結晶性ポリエステルセグメントは、テレフタル酸、*o*-フタル酸、及び、ネオペンチレングリコールを重合してなるポリマーに由来する

ことを特徴とする請求の範囲第3、4、5又は6項記載のトナー用樹脂組成物。

10

8. ポリエステルブロック共重合体は、融点が140～280℃である結晶性ポリエステルセグメント1～70重量%と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント99～30重量%とからなることを特徴とする請求の範囲第3、5、6又は7項記載のトナー用樹脂組成物。

15

9. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来するものであって、

前記ジカルボン酸がテレフタル酸80～99.9モル%と*o*-フタル酸又は無水フタル酸20～0.1モル%とからなり、

20

前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることを特徴とする請求の範囲第3、4、5、6、7又は8項記載のトナー用樹脂組成物。

- 25 10. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来するものであって、

前記ジカルボン酸がテレフタル酸70～94.9モル%、*o*-フタル酸又は無水

フタル酸 0. 1～10 モル%、及び、イソフタル酸 5～20 モル%からなり、前記ジオールのうち 20～100 モル%が分岐鎖を有する 2 価のジオールであることを特徴とする請求の範囲第 3、4、5、6、7、8 又は 9 項記載のトナー用樹脂組成物。

5

11. 融点が 140～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が 30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

10

12. 融点が 140～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、融点が 50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

15 13. 融点が 140℃～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、融点が 50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が 30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

20 14. 融点が 140℃～280℃である結晶性ポリアミドセグメントと、ガラス転移点温度が 30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体と、融点が 50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとを含有する混合物を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

25

15. ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体は、融点が 140℃～280℃である結晶性ポリアミドセグメント 1～70 重量%と、ガラス転移点温度が 30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント 99～30 重量%とからなる

ことを特徴とする請求の範囲第11又は14項記載のトナー用樹脂組成物。

16. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とし、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有するモノマー混合物を重合してなるエステルポリマーに由来することを特徴とする請求の範囲第11、13、14又は15項記載のトナー用樹脂組成物。

10 17. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、テレフタル酸、*o*-フタル酸、及び、ネオペンチレングリコールを重合してなるエステルポリマーに由来することを特徴とする請求の範囲第11、13、14、15又は16項記載のトナー用樹脂組成物。

15 18. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるエステルポリマーに由来するものであって、
前記ジカルボン酸がテレフタル酸80～99.9モル%と*o*-フタル酸又は無水フタル酸20～0.1モル%とからなり、

20 前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることを特徴とする請求の範囲第11、13、14、15、16又は17項記載のトナー用樹脂組成物。

19. ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるエステルポリマーに由来するものであって、
25 前記ジカルボン酸がテレフタル酸70～94.9モル%、*o*-フタル酸又は無水フタル酸0.1～10モル%、及び、イソフタル酸5～20モル%からなり、

前記ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有する2価のジオールであることを特徴とする請求の範囲第11、13、14、15、16、17又は18項記載のトナー用樹脂組成物。

- 5 20. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃の結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステルブロック共重合体を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

10

21. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃の結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステルブロック共重合体を含有すること

- 15 を特徴とするトナー用樹脂組成物。

22. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを50重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第20又は21項記載のトナー用樹脂組成物。

20

23. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを70重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第20又は21項記載のトナー用樹脂組成物。

- 25 24. ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶することを特徴とする請求の範囲第20、21、22又は23項記載のトナー用樹脂組成物。

25. ポリエステルブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有

5 することを特徴とする請求の範囲第20、21、22、23又は24項記載のトナー用樹脂組成物。

26. ポリエステルブロック共重合体中のポリエステル成分と、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、50重量%以上同じ組成に

10 より構成されていることを特徴とする請求の範囲第20、21、22、23、24又は25項記載のトナー用樹脂組成物。

27. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140～280℃のポリアミドセグメントとガラス転移点温度が30

15 ～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント及び／又は融点が50～120℃である結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

20 28. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを主成分とし、融点が140℃～280℃であるポリアミドセグメントとガラス転移点温度が-70℃以上30℃未満である非結晶性ポリエステルセグメントとからなる重量平均分子量が2万～20万のポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

25

29. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを50重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第27又は28項記載のトナー用樹脂組成物。

30. ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルを70重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第27又は28項記載のトナー用樹脂組成物。

5

31. ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが相溶することを特徴とする請求の範囲第27、28、29又は30項記載のトナー用樹脂組成物。

10

32. ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することを特徴とする請求の範囲第27、28、29、30又は3

15 1項記載のトナー用樹脂組成物。

33. ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体中のポリエステル成分と、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとが、30重量%以上同じ組成により構成されていることを特徴とする請求の範囲第27、28、29、30、31又は32項記載のトナー用樹脂組成物。

20

34. 周波数15.92Hz、歪み1%、温度60～300℃、昇温速度10℃/分の条件で動的粘弾性試験を行なった時のPa単位で表現される貯蔵弾性率Gが、(a)、(b)又は(c)のいずれかの条件に該当することを特徴とするト

25

(a) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(1)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも20℃以上にわたって存在する。

(b) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(2)で

規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも20℃以上にわたって存在する。

(c) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(3)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも20℃以上にわたって存在する。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^3 \quad (1)$$

- 5 式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^4 \quad (2)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^5 \quad (3)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

10

35. 結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物であって、前記ポリエステルブロック共重合体は、前記結晶性ポリエステルセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリエステル樹脂を示差熱走査熱量計により

- 15 昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたび結晶性ポリエステルの示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリエステルの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量(Sa)を求め、前記ポリエステルブロック共重合体を示差熱
- 20 走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたびポリエステルブロック共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルブロック共重合体の樹脂重量から前記共重合体中の結晶性ポリエステルセグメントの樹脂重量を求め、前記共重
- 25 合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリエステルセグメントの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量(Sb)を求め、ブロック化率を(Sb/Sa)×100と定義した時に、ブロック化率が10～100%であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

36. 結晶性ポリアミドセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物であって、

- 5 前記ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体は、前記結晶性ポリアミドセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリアミド樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分で再び結晶性ポリアミド樹脂の示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリアミド樹脂の単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量 (S_a) を求め、前記ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分で再びポリエステル-ポリアミドブロック
- 10 共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の樹脂重量から前記共重合体中の結晶性ポリアミドセグメントの樹脂重量を求め、前記共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリアミドセグメントの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量 (S_b) を求め、ブロック化率を $(S_b/S_a) \times 100$ と定義したときに、
- 15 ブロック化率が10～100%であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

37. ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定した分子量において、分子量が10⁶以上であるポリマー成分が5重量%以下であることを特徴とする

- 25 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35又は36項記載のトナー用樹脂組成物。

38. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36又
5 は37項記載のトナー用樹脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-65146 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 June, 1981 (02.06.81), Claims (Family: none)	1, 2, 37, 38
X	JP 63-38955 A (Konica Corp.), 19 February, 1988 (19.02.88), Claims; page 6, upper right column, lines 6 to 12 (Family: none)	1, 37, 38
X	JP 63-38956 A (Konica Corp.), 19 February, 1988 (19.02.88), Claims; page 6, upper right column, lines 7 to 13 (Family: none)	1, 37, 38

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

- * "A" Special categories of cited documents:
document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 August, 2002 (22.08.02)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1126324 A1 (Kao Corp.), 22 August, 2001 (22.08.01), Claims & JP 2001-222138 A. & US 6383705 B2	1, 2, 37, 38
B, X	JP 2002-72557 A (Kao Corp.), 12 March, 2002 (12.03.02), Claims (Family: none)	1, 2, 37, 38
P, X	JP 2002-131969 A (Minolta Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Par. No. [0043] (Family: none)	1, 2, 37, 38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03592

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical features of claim 1 are "a polymer component capable of forming a physically crosslinked structure" and "a polyester which forms no physically crosslinked structure and has a glass transition temperature of 30 to 80°C or a melting point of 50 to 120°C". Whereas, in claims 3 to 36, these technical features are not described, and, there are no common matters between claim 1 and claims 3 to 36.

Accordingly, claim 1 and claims 3 to 36 have no technical linkage in the meaning of PCT Rule 13, and therefore, do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2, 37 and 38

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G03G9/087

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 56-65146 A (東洋紡績株式会社) 1981. 06. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 37, 38
X	J P 63-38955 A (コニカ株式会社) 1988. 02. 19, 特許請求の範囲、第6頁右上欄第6~12行 (ファミリーなし)	1, 37, 38
X	J P 63-38956 A (コニカ株式会社) 1988. 02. 19, 特許請求の範囲、第6頁右上欄第7~13行 (ファミリーなし)	1, 37, 38

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「I」優先権主張に基礎を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀



2H 9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1126324 A1 (KAO CORPORATION) 2001. 08. 22, claims & JP 2001-22 2138 A & US 6383705 B2	1, 2, 37, 38
EX	JP 2002-72557 A (花王株式会社) 2002. 0 3. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 37, 38
PX	JP 2002-131969 A (ミノルタ株式会社) 200 2. 05. 09, [0043] (ファミリーなし)	1, 2, 37, 38

第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1の技術的特徴は、「物理的架橋構造を形成し得るポリマー成分」、及び「物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が30～80℃又は融点が50～120℃であるポリエステル」であるが、請求の範囲3～36には、これら技術的特徴が記載されておらず、請求の範囲1との間に共通の事項がない。

よって、請求の範囲1と請求の範囲3～36との間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことができず、発明の単一性があるとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1, 2, 37, 38

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。